

Wasserstoff-Übertragungsreaktionen, III¹⁾Wasserstoffübertragungen zwischen *o,o'*-verknüpften Tetraarylethylenen und Diarylmethanen

Alexander Schönberg*, Erich Singer und Brita Eschenhof

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

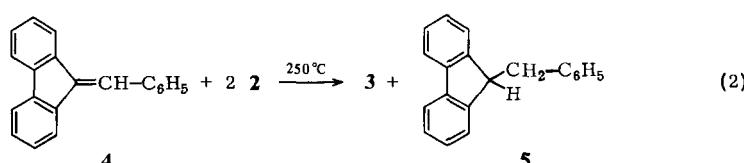
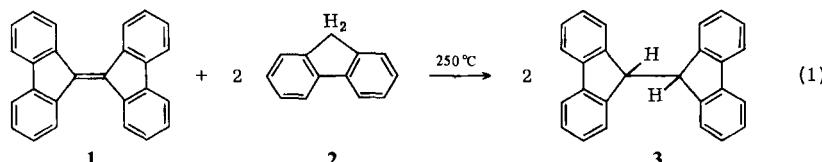
Eingegangen am 12. Juli 1978

Bei der thermischen Wasserstoffübertragung zwischen *o,o'*-überbrückten Diarylmethanen und *o,o'*-überbrückten Tetraarylethylenen werden die eingesetzten Ethylene hydriert und die Diarylmethane dehydrierend dimerisiert (Gleichungen (1) – (5)). Das Ethylen 1 und 9,10-Dihydroanthracen (15) liefern nach (6) 3 und Anthracen (16). Die Grundlagen dieser Reaktion werden diskutiert.

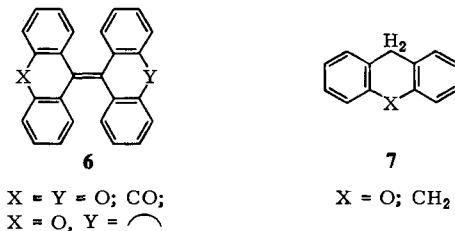
Reactions Involving Hydrogen Transfer, III¹⁾Hydrogen-Transfer Between *o,o'*-Bridged Tetraarylethylenes and Diarylmethanes

Thermal hydrogen transfer between *o,o'*-bridged diarylmethanes and *o,o'*-bridged tetraarylethylenes leads to reduction of the ethylenes and to dimerization and dehydrogenation of the diarylmethanes (equ. (1) – (5)). The ethylene 1 reacts with 9,10-dihydroanthracene (15) to form 3 and anthracene (16) [equ. (6)]. The principles of these reaction are discussed.

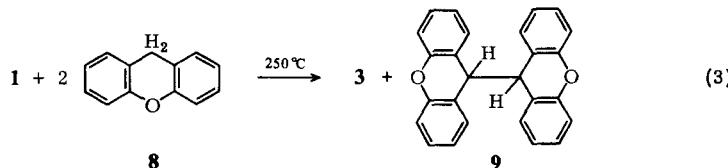
In der vorigen Mitteilung dieser Serie¹⁾ berichteten wir über Umsetzungen des Bis(2,2'-bi-phenylylen)ethylen (Δ^{9,9'}-Bifluorens) (1) und des 9-Benzylidenfluorens (4) mit Fluoren (2) in der Schmelze. Dabei findet nach (1) bzw. (2) eine Wasserstoffübertragung statt. Die eingesetzten Ethylene werden zu 3 bzw. 5 hydriert, während gleichzeitig 2 unter Dehydrierung in 9,9'-Bifluoren (3) verwandelt wird.



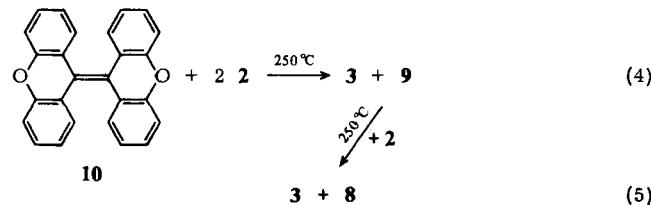
Wir berichten in dieser Arbeit über Umsetzungen von Tetraarylethylenen **6** mit Diarylmethanen **7**, bei denen die *o,o'*-Verknüpfung der Arylreste über ein Brückenglied erfolgt.



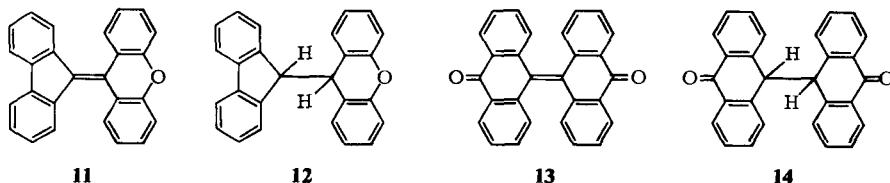
So reagiert **1** mit Xanthen (**8**) in der Schmelze ($4\text{ h}, 250^\circ\text{C}$) nach (**3**) unter Bildung von 9,9'-Bixanthen (**9**) und **3**. Diese Reaktion ist ein direkter Analogiefall zur Umsetzung (**1**).



Die Einwirkung von Fluoren (**2**) auf $\Delta^{9,9'}$ -Bixanthen (**10**) unter gleichen Bedingungen verläuft dagegen stufenweise. Zunächst entsteht in Analogie zu (**1**) und (**3**) nach (**4**) 9,9'-Bixanthen (**9**) neben 9,9'-Bifluoren (**3**). **9** ist unter den angewendeten Bedingungen neben Fluoren nicht stabil und wird, wie wir in einem unabhängigen Versuch zeigten, nach (**5**) hydrierend gespalten. Es entsteht Xanthen (**8**) und als zweites Produkt aus Fluoren (**2**) wiederum 9,9'-Bifluoren (**3**).



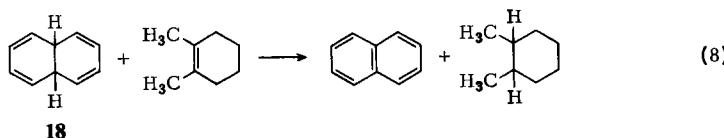
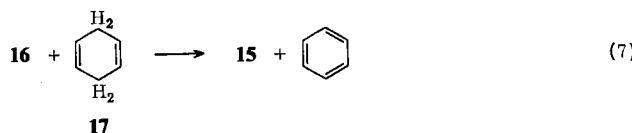
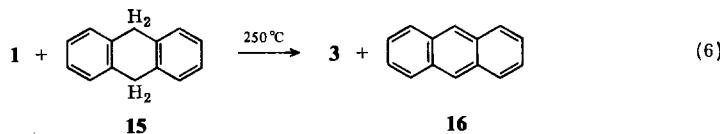
Wir haben auch das Fluorenylidene-xanthen **11** sowohl mit Fluoren (**2**) als auch mit Xanthen (**8**) umgesetzt und erhielten in beiden Fällen, nachgewiesen durch DC-Vergleich, das Dihydroprodukt **12**. Daneben entstand 9,9'-Bifluoren (**3**) (Fluoren-Schmelze) bzw. 9,9'-Bixanthen (**9**) (Xanthen-Schmelze).



Das bisher unbekannte Dihydroprodukt **12** stellten wir auch aus **11** durch Reduktion mit Zink/Salzsäure in Eisessig her.

9,9'-Bifluoren (**3**) entsteht auch, wenn man $\Delta^{10,10'}$ -Bianthron (**13**) mit Fluoren schmilzt. Das erwartete zweite Produkt, 10,10'-Bianthron (**14**), konnten wir allerdings bisher nicht rein isolieren.

Einen etwas anderen Verlauf nimmt die Reaktion zwischen Bis(2,2'-biphenylylen)-ethylen (**1**) und 9,10-Dihydroanthracen (**15**). Sie setzt bereits kurz oberhalb 200°C ein und liefert nach (6) neben 9,9'-Bifluoren (**3**) Anthracen (**16**).



Reaktionen dieser Art sind im Gegensatz zu den eingangs aufgeführten Umsetzungen (1) bis (5), die unter dehydrierender Dimerisierung der Methylenkomponente verlaufen, in Einzelfällen in der Literatur beschrieben. So erwähnen *Woodward* und *Hoffmann*²⁾ die Umsetzung (7) und *von Doering* und *Rosenthal*³⁾ beschreiben die Reaktion (8).

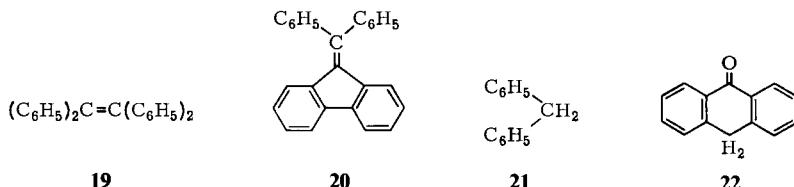
In beiden Fällen liegt allerdings nur eine *formale* Analogie zu der von uns beschriebenen Reaktion (6) vor. Von den Wasserstoffdonatoren in den Umsetzungen (7) und (8), **17** bzw. **18**, ist bekannt, daß sie thermisch Wasserstoff abspalten und in Naphthalin⁴⁾ bzw. Benzol⁵⁾ übergehen. Im Gegensatz dazu sind die von uns eingesetzten Wasserstoffdonatoren **2** und **15**, wie *Lewis* und *Edstrom*⁶⁾ gezeigt haben, bis 750°C thermisch stabil.

Diskussion der Ergebnisse

Wir nehmen auf Grund der beschriebenen Befunde an, daß bei den von uns mitgeteilten Wasserstoffübertragungen im Gegensatz zu den von anderer Seite beschriebenen Reaktionen (7) und (8) *kein* Wasserstoff als Zwischenprodukt auftritt. Die Wasserstoffübertragungen müßten in diesen Fällen auf eine Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor in der Schmelze zurückgeführt werden und dürften Beispiele eines neuen, bisher noch nicht beschriebenen Reaktionstyps sein.

Unsere Ansicht wird durch den Befund, daß die Reaktionen (1) bis (6) eindeutig verlaufen und sich durch DC keine Nebenprodukte nachweisen lassen, unterstützt. Die Tatsache, daß einerseits

weder Tetraphenylethylen (19) noch Diphenyldibenzofulven (20) unter den angewendeten Bedingungen mit Fluoren (2) reagieren¹⁾, und andererseits $\Delta^{9,9'}$ -Bifluoren (1) mit Diphenylmethan (21) mehrere Reaktionsprodukte neben Spuren von 9,9'-Bifluoren (3) und mit Anthron (22) eine intensiv farbige Verbindung unbekannter Konstitution und kein 3 bildet, ist ein weiterer Hinweis.



Unter den Reaktionsprodukten der Umsetzung von 1 mit 21, die wir bereits früher erwähnten¹⁾, befindet sich, wie wir jetzt fanden, laut DC-Vergleich auch 20, dessen Bildung nur über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus erklärt werden kann. Abschließend möchten wir noch darauf hinweisen, daß die Thermolyse der Wasserstoffakzeptoren 1 und 4 ebenso untersucht wurde⁶⁾ wie die Pyrolyse des Fluorens⁷⁾. Aus den vorliegenden Befunden schließen wir, daß die von uns benutzten Wasserstoff-Donatoren und -Akzeptoren im angewandten Temperaturbereich ($\approx 250^\circ\text{C}$) stabil sind.

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

Experimenteller Teil

Die Schmelzen wurden in einem vorgeheizten Metallbad mit einer Badtemperatur von $250 \pm 3^\circ\text{C}$ durchgeführt. Andere Badtemperaturen werden bei den Einzelbeschreibungen angegeben.

Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli, Firma Büchi, unkorrigiert. — Massenspektren: MAT 711 der Firma Varian, 70 eV, unterschiedliche Einlaßtemperaturen.

Reaktion von $\Delta^{9,9'}$ -Bifluoren [Bis(2,2'-biphenylylen)ethylen] (1) mit Xanthan (8): Eine Schmelze aus 3.28 g (10 mmol) 1⁸⁾ und 10 g 8⁹⁾ (4 h 250°C) lieferte nach Abtrennung des überschüssigen Xanthans durch Wasserdampfdestillation 7.50 g Rückstand, der aus Toluol/Ethanol umkristallisiert wurde. Man erhielt 5.23 g (76%, bezogen auf die berechnete Menge an 3 und 9) eines farblosen Kristallgemenges vom Schmp. 189°C . Das Gemenge zeigte weder mit authentischem 9,9'-Bifluoren (3)¹⁰⁾ noch mit 9,9'-Bixanthen (9)¹¹⁾ eine Schmelzpunktsdepression. Das Dünnschichtchromatogramm [Kieselgel¹²⁾, Laufmittel Benzin ($40-60^\circ\text{C}$)/Benzol (3:1 v/v)] wies zwei nahe beieinander liegende Flecke auf, die durch Vergleich als 3 und 9 identifiziert wurden. Das Massenspektrum enthielt Signale bei $m/e = 362$ (Molekül-Ion von 9) und $m/e = 330$ (Molekül-Ion von 3).

Mehrfaches Umkristallisieren aus Toluol/Ethanol lieferte fast reines 9,9'-Bifluoren (3) vom Schmp. 234°C (Lit.¹⁰⁾ $241-242^\circ\text{C}$). Mischprobe. Eine begrenzte Anreicherung von 9 konnte durch mehrfaches Umkristallisieren des Rückstandes der Wasserdampfdestillation aus Benzin ($90-100^\circ\text{C}$) erreicht werden. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 189°C (Lit.¹¹⁾ $204-205^\circ\text{C}$). Mischprobe und DC-Vergleich.

Reaktion von $\Delta^{9,9'}$ -Bixanthen (10) mit Fluoren (2): Aus 3.60 g (10 mmol) 10¹³⁾ und 10 g 2¹⁴⁾ erhielt man nach Schmelze (Reaktionszeit 4 h) und Wasserdampfdestillation 7.45 g eines Rückstandes, der beim Umkristallisieren aus Toluol/Ethanol 3.70 g (113%, bezogen auf die ber. Menge 9,9'-Bifluoren (3)) lieferte. Bräunliche Kristalle vom Schmp. 220°C (Lit.¹⁰⁾ $241-242^\circ\text{C}$). Mischprobe 223°C . Ein DC-Vergleich [Kieselgel¹²⁾, Laufmittel Benzin ($40-60^\circ\text{C}$)/Benzol (3:1) v/v]

wies neben **3** wenig *9,9'-Bixanthen* (**9**) nach. Durch mehrfaches Umkristallisieren ließ sich daraus reines **3** gewinnen. Mischprobe.

Reaktion von 9,9'-Bixanthen (9) mit Fluoren (2): Die Schmelze aus 1.81 g (5.0 mmol) **9**¹¹⁾ und 5.0 g Fluoren¹⁴⁾ (Reaktionszeit 4 h), lieferte nach der Wasserdampfdestillation 3.12 g festes Produkt aus dem Destillat und 2.00 g Rückstand. Die übergegangene Substanz zeigte im DC nur einen Fleck – **2** und **8** haben die gleichen *R*_F-Werte – im Massenspektrum jedoch traten Signale bei *m/e* = 182 (Molekül-Ion von **8**) und *m/e* = 166 (Molekül-Ion von **2**) auf. Der Rückstand lieferte nach Umkristallisation aus Toluol/Ethanol 1.07 g (65%) **3**. Mischprobe.

Reaktion von 9-(9-Fluorenylid)xanthen (11) mit Fluoren (2): Eine Probe des intensiv farbigen **11**¹⁵⁾ (35 mg) wurde mit etwa der vierfachen Menge Fluoren geschmolzen (Reaktionszeit 4 h). Das Dünnschichtchromatogramm der Schmelze [Kieselgel¹²⁾, Laufmittel Benzin (40–60°C)/Benzol (3:1 v/v)] zeigte 2 Flecke für **2** und für **3** bzw. 9-(9-Fluorenyl)xanthen (**12**). Trotz Änderung des Laufmittels und des Adsorbens ließ sich dieser durch seine Form auf die Anwesenheit zweier Verbindungen hindeutende Fleck nicht trennen.

Reaktion von 11 mit Xanthen (8): In einem analogen Versuch mit **8**⁹⁾ an Stelle von **2** hellte sich die Schmelze erheblich auf. Das Dünnschichtchromatogramm der Schmelze zeigte 3 Flecke für **8**, **9** und **12**.

9-(9-Fluorenyl)xanthen (12): Eine Lösung von 1.00 g **11**¹⁵⁾ in 75 ml Eisessig wurde mit 10 g Zinkpulver versetzt und unter Rückfluß erwärmt. Man gab im Laufe von 4 h portionsweise 30 ml konz. Salzsäure hinzu, trug das Reaktionsgemisch in ca. 500 ml Wasser ein, filtrierte und trocknete den Rückstand. Umkristallisation aus Benzin (90–100°C) lieferte 0.61 g (61%) farblose Nadeln vom Schmp. 215°C (violette Schmelze).

C₂₆H₁₈O (346.4) Ber. C 90.14 H 5.24 O 4.62 Gef. C 90.36 H 5.29 O 4.44

Reaktion von $\Delta^{10,10'}$ -Bianthron (13) mit Fluoren (2): Eine Schmelze aus 3.84 g (10 mmol) **13**¹⁶⁾ und 10 g **2**¹⁴⁾ (4 h, 250°C) lieferte nach Abtrennung des überschüssigen Fluorens durch Wasserdampfdestillation 6.42 g eines Rückstandes. 1.0 g davon wurde chromatographiert (Säule 20 × 3 cm, Kieselgel, Laufmittel Benzin und Benzin/Ethanol). Man erhielt 0.45 g (88%) **3**. Mischprobe.

Die erwartete zweite Verbindung, das Hydrierungsprodukt von **13**, verblieb auf der Säule und konnte nicht unzersetzt eluiert werden.

Reaktion von $\Delta^{9,9'}$ -Bifluoren (1) mit $\nu,10$ -Dihydroanthracen (15): Eine Schmelze aus 1.64 g (5.0 mmol) **1**⁸⁾ und 2.0 g **15**¹⁷⁾ (Reaktionszeit 4 h) lieferte bei 10⁻² Torr ein Sublimat, das aus Ethanol umkristallisiert wurde. 0.82 g (92%) Anthracen. Mischprobe. Der Sublimationsrückstand (1.11 g) wurde aus Toluol/Ethanol umkristallisiert. Man erhielt 0.89 g (54%) **3**. Mischprobe.

Die Reaktion setzt bereits bei Badtemperaturen um 200°C ein, ist aber dann nach 8 h noch nicht beendet (DC-Vergleich).

Literatur

- ¹⁾ II. Mitteil.: *A. Schönberg, E. Singer und B. Eschenhof*, Chem. Ber. **110**, 3719 (1977).
- ²⁾ *R. B. Woodward und R. Hoffmann*, Angew. Chem. **81**, 854 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- ³⁾ *W. von E. Doering und J. W. Rosenthal*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 4534 (1967).
- ⁴⁾ *W. von E. Doering und J. W. Rosenthal*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2078 (1966).
- ⁵⁾ *I. Fleming und E. Wildsmith*, J. Chem. Soc., D **1970**, 223.
- ⁶⁾ *I. C. Lewis und T. Edstrom*, J. Org. Chem. **28**, 2050 (1963).
- ⁷⁾ *K. F. Lang, H. Buffleb und J. Kalowy*, Chem. Ber. **94**, 523 (1961).
- ⁸⁾ *J. Thiele und A. Wanscheid*, Liebigs Ann. Chem. **376**, 278 (1910).

- ⁹⁾ Produkt der Firma Dr. Theodor Schuchardt, München.
¹⁰⁾ *C. de la Harpe* und *W. A. van Dorp*, Chem. Ber. Dtsch. Ges. **8**, 1049 (1875).
¹¹⁾ *M. R. Fosse*, Bull. Soc. Chim. Fr. [3] **35**, 1005 (1906).
¹²⁾ Kieselgel-Fertigplatten 60 F₂₅₄ der Firma E. Merck, Darmstadt.
¹³⁾ *G. Gurgejanz* und *St. V. Kostanecki*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 2310 (1895).
¹⁴⁾ Produkt der Firma E. Merck, Darmstadt.
¹⁵⁾ *A. Schönberg* und *M. Sidky*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2259 (1959).
¹⁶⁾ *E. de Barry Barnett* und *M. A. Matthews*, J. Chem. Soc. **123**, 387 (1923).
¹⁷⁾ Produkt der Firma Ferak, Berlin.

[262/78]
