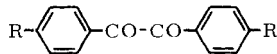


Benno Krieg

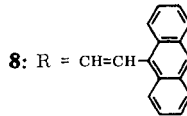
Notiz zur Synthese neuer Benzilderivate

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem
(Eingegangen am 1. Juli 1968)

Anschließend an die Darstellung des 4-Formyl-benzils aus 4-Methyl-benzil¹⁾ gelang uns die Synthese des 4,4'-Diformyl-benzils (4). *p*-Tolil läßt sich durch Umsetzung mit 2 Mol *N*-Brom-succinimid leicht in 4,4'-Bis-brommethyl-benzil (1) überführen. Nach Abtrennung des Succinimids mit warmem Wasser entsteht mit absol. Pyridin das gut kristallisierende Dipyridiniumsalz 2, das mit *p*-Nitroso-dimethylanilin in verd. Pyridin zu 33% das entsprechende Dinitron 3 liefert. Dessen Hydrolyse mit Äthanol/Salzsäure ergibt 4,4'-Diformyl-benzil (4), das auf diesem Wege nicht rein zu erhalten ist.

1: R = CH₂Br2: R = CH₂-Pyr]⁺ Br⁻3: R = CH=N-C₆H₄-N(CH₃)₂

4: R = CHO

5: R = CH₂-P(C₆H₅)₃]⁺ Br⁻6: R = CH=N-C₆H₅7: R = CH=CH-C₆H₄-C₆H₅-(*p*)9: R = CH=CH-C₆H₄-CO-CO-C₆H₄

1 setzt sich mit Triphenylphosphin in Dimethylformamid zum Diphosphoniumsalz 5 um. Aus dem in Methanol suspendierten 5 entsteht mit Lithiummethylat das Di-ylid, das mit Nitrosobenzol²⁾ rasch zum Dianil 6 reagiert. Dessen Hydrolyse mit Äthanol/Salzsäure liefert 4, das durch Umkristallisieren oder über die Hydrogensulfit-Verbindung leicht gereinigt werden kann.

Aus dem Diphosphoniumsalz 5 sind 4,4'-Divinyl-benzile bequem zugänglich. So entsteht aus dem Di-ylid mit *p*-Phenyl-benzaldehyd die Verbindung 7 als Gemisch der *cis-trans*-Isomeren. Die Massenspektren der Isomeren (7a: Schmp. 321—323°, kräftige *trans*-Bande bei 970/cm; 7b: Schmp. 210—212°) sind identisch. Mit 9-Formyl-anthracen entsteht das Diketon 8 und mit 4-Formyl-benzil das Hexaketon 9. 9 bildet mit *o*-Phenylendiamin ein Trichinoxalin.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind nicht korrigiert.

4,4'-Bis-brommethyl-benzil (1): 7.14 g (30 mMol) *p*-Tolil³⁾ und 11.75 g (66 mMol) *N*-Brom-succinimid wurden nach Zugabe von Azo-isobutyronitril oder Benzoylperoxid in 80 ccm

1) B. Krieg und G. Manecke, Chem. Ber. 101, 1480 (1968).

2) L. Horner, Fortschr. chem. Forsch. 7 (1), 1 (1966/67); U. Schöllkopf, Angew. Chem. 71, 260 (1959); A. Schönberg und K. H. Brosowski, Chem. Ber. 92, 2602 (1959).

3) Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. W. Braun), Dtsch. Bundes-Pat. 913 891, C. A. 52, 14691 (1958).

absol. Tetrachlormethan 20 Min. auf dem Wasserbad gekocht. Nach ca. 5 Min. erstarrte die Reaktionslösung zu einem steifen Brei. Nach Verdünnen mit weiteren 80 ccm Tetrachlormethan wurde abgesaugt, der Rückstand getrocknet, das Succinimid durch Verrühren mit warmem Wasser entfernt und der Filterkuchen bei 50–60° getrocknet: 7.3 g (61 %) vom Schmp. 192–193°. Aus Aceton Schmp. 198–201°, gelbe Kristalle.

$C_{16}H_{12}Br_2O_2$ (396.1) Ber. C 48.51 H 3.05 Br 40.35 Gef. C 48.68 H 3.10 Br 40.35

4,4'-Bis-[pyridiniomethyl]-benzil-dibromid (2): **1** wurde mit absol. Pyridin 1 Stde. auf dem Dampfbad erhitzt, das Produkt mit Aceton gefällt und gewaschen. Rohausb. quantitativ, Schmp. 236°. Aus Äthanol gelbe Nadeln, Schmp. 241–243°.

$C_{26}H_{22}N_2O_2]Br_2$ (554.3) Ber. C 56.33 H 4.00 Br 28.83 N 5.05
Gef. C 56.11 H 4.11 Br 29.02 N 4.86

Benzil-4,4'-bis-[aldehyd-(*p*-dimethylamino-phenyl)nitron] (**3**): 6.6 g (44 mMol) *p*-Nitrosodimethylanilin in 200 ccm Pyridin wurden mit 1.6 g Natriumhydroxid in 40 ccm Wasser versetzt und in eine Lösung von 10.7 g (20 mMol) **2** in 100 ccm Wasser bei Raumtemp. eingerührt. Nach 2.5 stdg. Kühlen im Eis/Kochsals-Bad wurden 150 ccm Wasser zugesetzt und noch 5 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Die rote Fällung wurde abgesaugt und mit Äthanol, dann mit Äther gewaschen: 3.5 g (33 %) vom Schmp. 212–213° (Dimethylformamid/Wasser), rotbraunes Pulver.

$C_{32}H_{30}N_4O_4$ (534.6) Ber. C 71.89 H 5.66 N 10.48 Gef. C 72.20 H 5.85 N 10.64

Das durch Hydrolyse von **3** mit konz. Salzsäure in Äthanol entstehende **4** konnte nicht rein erhalten werden.

4,4'-Bis-[triphenylphosphoniomethyl]-benzil-dibromid (5): 11.9 g (30 mMol) **1** und 17.3 g (66 mMol) Triphenylphosphin wurden in 200 ccm Dimethylformamid 30 Min. rückfließend gekocht. Nach Abkühlung auf etwa 80° wurde **5** durch Einrühren von 400–500 ccm Benzol gefällt. Rohausb. 85–90%; Sintern ab ca. 200°, bei 230° zähflüssige Schmelze, zwischen 295 und 300° Wiederverfestigung, bei ca. 320° dünnflüssige Schmelze.

$C_{52}H_{42}O_2P_2]Br_2$ (920.6) Ber. C 67.83 H 4.59 Br 17.36 Gef. C 67.60 H 4.41 Br 17.54

4,4'-Bis-[phenyliminomethyl]-benzil (6): 18.4 g (20 mMol) **5** wurden in einer Lösung von 4.28 g (40 mMol) Nitrosobenzol in 600 ccm Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 100 ccm 0.4 *n* methanol. Lithiummethylatlösung bei Raumtemp. wurde 30 Min. gerührt: 7.1 g (85%) vom Schmp. 159–160°. Aus Benzol/Petroläther gelbe Nadeln, Schmp. 162–163°.

$C_{28}H_{20}N_2O_2$ (416.5) Ber. C 80.74 H 4.84 N 6.73 Gef. C 80.92 H 4.96 N 6.73

4,4'-Diformyl-benzil (4): 7.1 g **6** wurden in 300 ccm Äthanol und 20 ccm konz. Salzsäure 10 Min. gekocht, dann wurde in ca. 1.5 l heißes Wasser eingerührt und nach Erkalten abgesaugt: 3.2 g (71 %) vom Schmp. 188–190°. Aus Benzol oder Benzol/Petroläther gelbe Kristalle, Schmp. 197–198°.

$C_{16}H_{10}O_4$ (266.2) Ber. C 72.18 H 3.79 Gef. C 72.04 H 4.01

4,4'-Bis-[4-phenyl-styryl]-benzil (7): 1.84 g (2 mMol) **5** wurden in einer Lösung von 0.8 g (4.4 mMol) *p*-Phenyl-benzaldehyd⁴⁾ in 20 ccm Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 10 ccm 0.4 *n* methanol. Lithiummethylatlösung bei Raumtemp. unter Rühren entstand in wenigen Min. eine gelbe Fällung. Nun wurde 1 Stde. unter Rühren rückfließend gekocht. Rohausb. quantitativ, Schmp. 245–248° nach Sintern ab 180° (Isomergemisch). Frakt.

⁴⁾ D. H. Hey, J. chem. Soc. [London] 1931, 2476; Methoden der Organ. Chemie (Houben-Weyl) Bd. 7 (1), S. 19, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.

Kristallisation aus Toluol/Äther ergab ein schwerer lösliches Isomeres vom Schmp. 321–323° (**7a**) und ein leichter lösliches vom Schmp. 210–212° (**7b**).

$C_{42}H_{30}O_2$ (566.7) Ber. C 89.01 H 5.33

7a: Gef. C 88.88 H 5.11

7b: Gef. C 89.12 H 5.16

4,4'-Bis-[2-(anthryl-(9))-vinyl]-benzil (**8**): 1.84 g (2 mMol) **5** wurden mit 0.91 g (4.4 mMol) 9-Formyl-anthracen⁵⁾ in 30 ccm Methanol wie oben umgesetzt, der Niederschlag in 80 ccm Toluol mit einer Spur Jod noch einmal 1 Stde. gekocht und mit Petroläther wieder gefällt. Ausb. 350 mg (28%) vom Schmp. 236–239°. Aus Toluol/Petroläther orangefarbene Kristalle, Schmp. 252–254°.

$C_{46}H_{30}O_2$ (614.7) Ber. C 89.87 H 4.91 Gef. C 90.13 H 5.04

4,4'-Bis-[4-phenylglyoxyloyl-styryl]-benzil (**9**): 2.76 g (3 mMol) **5** und 1.43 g (6 mMol) 4-Formyl-benzil¹⁾ wurden in 120 ccm Dimethylformamid bei Raumtemperatur mit 15 ccm einer 0.4*n* methanol. Lithiummethylatlösung 2 Stdn. gerührt, in Dimethylformamid unter Zusatz einer Spur Jod erwärmt und mit Äthanol wieder ausgefällt. Ausb. 1.47 g (72%) vom Schmp. 314–316°. Aus Dimethylformamid/Äthanol gelbe Kristalle, Schmp. 325–326°.

$C_{46}H_{30}O_6$ (678.7) Ber. C 81.39 H 4.46 Gef. C 81.30 H 4.24

Trichinoxalin: 0.339 g (0.5 mMol) des *Hexaketons* **9** wurden mit 0.184 g (1.7 mMol) *o*-Phenylendiamin in 80 ccm Dimethylacetamid bei 120° 2 Stdn. gerührt. Nach Abkühlen wurde filtriert und das Filtrat mit Dioxan und Äthanol versetzt. Roh-Schmp. 277–285°. Aus Dioxan/Äthanol beigefarbene Kristalle, Schmp. 289–292°.

$C_{64}H_{42}N_6$ (895.0) Ber. C 85.88 H 4.73 N 9.39 Gef. C 86.20 H 4.75 N 9.22

⁵⁾ L. Fieser, J. L. Hartwell, J. E. Jones, J. H. Wood und R. W. Bost, *Org. Syntheses* **20**, 11 (1940).