

## Ketone durch reduktive Spaltung von Benzoesäure-benzhydryl-estern und aromatischen Carbonsäuren mit Lithium-naphthalinid

Werner Tochtermann\* und Reiner G. H. Kirrstetter

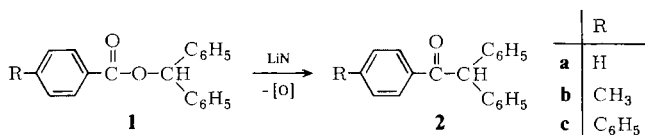
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,  
Olshausenstr. 40 – 60, D-2300 Kiel

Eingegangen am 20. September 1977

### Ketones by Reductive Cleavage of Benzhydryl Benzoates and Aromatic Carboxylic Acids with Lithium Naphthalenide

The formation of ketones by deoxygenation of benzhydryl benzoates with lithium naphthalenide is described. 1,2-Diketones are obtained in the reaction of aromatic carboxylic acid with lithium naphthalenide.

Aromatische Radikalanionen, wie z. B. Lithium- und Natrium-naphthalinid, sind in den letzten Jahren mit einer Vielzahl von Verbindungen unter präparativen und mechanistischen Aspekten umgesetzt worden<sup>1–3</sup>). Während Alkyl- und Arylhalogenide gut untersucht sind, ist über Reaktionen mit Carbonsäureestern und aromatischen Carbonsäuren relativ wenig bekannt. So wurde die zu Benzil und Benzoin führende Umsetzung von Benzoesäure-ethylester mit Natrium-naphthalinid beschrieben<sup>4,5</sup>). Wir berichten hier über eine – formal als „Retro-Baeyer-Villiger-Oxidation“ verlaufende – reduktive Spaltung von Benzoesäure-benzhydrylestern **1** zu Benzhydryl-arylketonen **2** durch Umsetzung mit Lithium-naphthalinid (LiN) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur<sup>6</sup>).



Die Ausbeuten der Ketone **2a–c** sind in der Tabelle angegeben. In allen drei Fällen ließ sich zusätzlich in 2- bis 6proz. Ausbeute Diphenylmethan (DC, <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum) nachweisen.

<sup>1</sup>) Übersicht: J. F. Garst in J. K. Kochi, Free Radicals, Bd. 1, S. 503, Interscience, New York 1973.

<sup>2</sup>) Übersicht: N. L. Holy, Chem. Rev. 74, 243 (1974).

<sup>3</sup>) K. Schreiner, H. Oehling, H. E. Zieger und I. Angres, J. Am. Chem. Soc. 99, 2638 (1977), dort weitere Literatur.

<sup>4</sup>) H. Stetter und K.-A. Lehmann, Liebigs Ann. Chem. 1973, 499.

<sup>5</sup>) M. Vora und N. Holy, J. Org. Chem. 40, 3144 (1975).

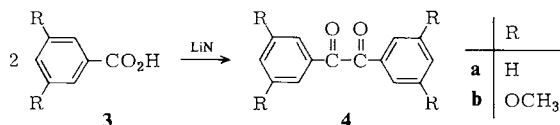
<sup>6</sup>) Eine Desoxygenierung mit LiN wurde auch an 1,4-Epoxy-1,4-dihydronaphthalinen beobachtet: S. B. Polovsky und R. W. Franck, J. Org. Chem. 39, 3010 (1974).

Tab. Ausbeuteangaben der Ketone **2** und Diketone **4**

Verbindung	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>
% Ausb.	24	35	20	77 <sup>a)</sup>	48 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Nach der quantitativen Oxidation <sup>7)</sup> des mitentstandenen Benzoin.

Im Unterschied dazu lieferten die Benzoesäuren **3** ebenso wie Benzoesäure-ethylester<sup>4, 5)</sup> 1,2-Diketone **4** (vgl. Tab.).



Während  $\beta$ -Naphthoesäure noch in etwa 5 proz. Ausbeute  $\beta$ -Naphthil (**4a**,  $\beta$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> statt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>8)</sup> ergab, ließ sich aus  $\alpha$ -Naphthoesäure kein 1,2-Diketon gewinnen.  $\alpha$ -Naphthil (**4a**,  $\alpha$ -C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> statt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>8)</sup> konnte aber aus  $\alpha$ -Naphthoesäure-methylester in 17 proz. Ausbeute erhalten werden. Die Ausbeuten an **4a** und **4b** liegen höher als bei Verwendung von Magnesium/Magnesiumiodid (bis zu 43% an **4a**)<sup>8)</sup> oder von metallischem Lithium (ca. 10% an **4b**)<sup>9)</sup>, sind jedoch in der Naphthalinreihe geringer als bei der Reduktion mit Magnesium/Magnesiumiodid<sup>8)</sup>.

Anwendungsbreite, Grenzen<sup>10)</sup> und Mechanismus der Ketonsynthese aus aromatischen Carbonsäureestern sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 390 (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ -Skala). Alle Versuche mit LiN wurden unter Reinstickstoff und in trockenem Tetrahydrofuran ausgeführt.

a) *Allgemeine Versuchsvorschrift*: Zu einer Lösung von 5 bis 10 mmol des Carbonsäureesters bzw. der Carbonsäure in 200 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) wurde innerhalb von 5 bis 10 min eine Lösung von LiN (bei **1** ca. eineinhalb- und bei **3** ca. dreifacher Überschuß) in trockenem THF getropft. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wurde hydrolysiert, THF teilweise i. Vak. entfernt und mit Ether extrahiert. Bei der Zugabe von Ether fiel in einigen Fällen (**2a**, **2c** und **4b**) ein Teil des Ketons bzw. Diketons aus und konnte durch Filtrieren und Waschen mit Ether rein erhalten werden. Durch anschließende Chromatographie an Kieselgel (Merck, 70–230 mesh) ließen sich nach Abtrennung des Naphthalins mit Petrolether (60–90°C) die entsprechenden Ketone bzw. Diketone mit Cyclohexan/Essigester eluieren. Die Benzoin-Fractionen wurden nach Lit.<sup>7)</sup> oxidiert. Aus der wäßrigen alkalischen Phase konnte nach dem Ansäuern ein Teil der jeweiligen Carbonsäure zurückgewonnen werden.

<sup>7)</sup> M. Weiss und M. Appel, J. Am. Chem. Soc. **70**, 3666 (1948).

<sup>8)</sup> M. Gomberg und W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2762 (1928).

<sup>9)</sup> D. W. Cameron und E. M. Hildyard, J. Chem. Soc. C **1968**, 166.

<sup>10)</sup> Bei der analogen Umsetzung von LiN mit Benzoesäure-benzylester konnte Desoxybenzoin neben anderen Produkten nachgewiesen werden. Benzoesäure-tritylester und -2-indanylester lieferten unter den angegebenen Versuchsbedingungen keine der Verbindung **2** entsprechenden Ketone.

b) *Benzhydryl-phenyl-ke-ton* (**2a**): Aus Benzoesäure-benzhydrylester (**1a**)<sup>11)</sup>; Ausb. 24% vom Schmp. 134–135°C (Lit.<sup>12)</sup> 136°C).

c) *Benzhydryl-(4-methylphenyl)-ke-ton* (**2b**): Aus 4-Methylbenzoesäure-benzhydrylester (**1b**) (dargestellt aus Benzhydrol und 4-Methylbenzoylchlorid); Ausb. 35% vom Schmp. 99°C (Lit.<sup>13)</sup> 99–100°C).

**1b**: Schmp. 110°C (aus Petrolether 60–90°C). – IR (KBr): 1713 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR: 8.02 (d, *J* = 9.3 Hz; 2H), 7.53–7.13 (m, 12H), 7.10 (s, 1H, CH), 2.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (302.3) Ber. C 83.42 H 6.00 Gef. C 83.27 H 6.07

d) *Benzhydryl-4-biphenyl-ke-ton* (**2c**): Aus 4-Biphenylcarbonsäure-benzhydrylester (**1c**) (dargestellt aus Benzhydrol und 4-Biphenylcarbonsäurechlorid); Ausb. 20% vom Schmp. 158°C (aus Petrolether 60–90°C).

**1c**: Schmp. 111°C (aus Petrolether 60–90°C). – IR (KBr): 1712 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR: 8.18 (d, *J* = 9.3 Hz; 2H), 7.73–7.17 (m, 17H), 7.12 (s, 1H, CH).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (364.4) Ber. C 85.69 H 5.53 Gef. C 85.78 H 5.53

**2c**: IR (KBr): 1678 cm<sup>-1</sup> (CO). – <sup>1</sup>H-NMR: 8.15 (d, *J* = 9.3 Hz; 2H), 7.70–7.15 (m, 17H), 6.04 (s, 1H, CH).

C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O (348.4) Ber. C 89.62 H 5.79 Gef. C 89.65 H 5.80

e) *Benzil* (**4a**): Aus **3a**; Ausb. 77% vom Schmp. 93–94°C (Lit.<sup>7)</sup> 95°C).

f) *3,3',5,5'-Tetramethoxybenzil* (**4b**): Aus **3b**; Ausb. 48% vom Schmp. 163–164°C (Lit.<sup>9)</sup> 165 bis 166°C).

g) *β-Naphthil* (**4a**, β-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> statt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Aus β-Naphthoesäure; Ausb. 5% vom Schmp. 155 bis 156°C (Lit.<sup>8)</sup> 157–158°C).

h) *α-Naphthil* (**4a**, α-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> statt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Aus α-Naphthoesäure-methylester; Ausb. 17% vom Schmp. 188°C (Lit.<sup>8)</sup> 189–190°C).

<sup>11)</sup> K. Nakagawa, H. Onoue und K. Minami, Chem. Commun. **1966**, 730.

<sup>12)</sup> E. Rothstein und R. W. Saville, J. Chem. Soc. **1949**, 1961.

<sup>13)</sup> P. I. Pollak und D. Y. Curtin, J. Am. Chem. Soc. **72**, 961 (1950).