

Reaktionen mit Radikalanionen, II¹⁾

Zum Verlauf und zur Anwendungsbreite der reduktiven Spaltung von Carbonsäureestern mit Lithium-naphthalinid

Reiner G. H. Kirrstetter

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

Eingegangen am 13. Dezember 1978

Aromatische und aliphatische Benzhydrylketone lassen sich aus den entsprechenden Carbonsäureestern durch reduktive Spaltung mit Lithium-naphthalinid gewinnen. Verlauf und Anwendungsbreite dieser Reaktion werden diskutiert.

Reactions with Radicalanions, II¹⁾

Course and Scope of the Reductive Cleavage of Carboxylic Esters with Lithium Naphthalenide

Aromatic and aliphatic benzhydryl ketones are obtained by reductive cleavage of the corresponding carboxylic esters with lithium naphthalenide. Course and scope of this reaction are discussed.

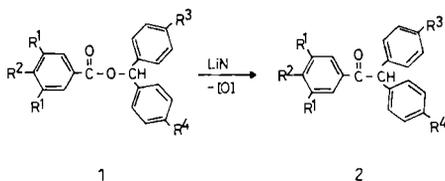
Durch Umsetzung aromatischer Carbonsäureester mit Lithium-naphthalinid lassen sich Ketone bzw. Diketone gewinnen¹⁾. So erhielt man aus Benzoessäure-benzhydrylestern durch eine formal als „Retro-Baeyer-Villiger-Oxidation“ zu bezeichnende reduktive Spaltung Benzhydryl-phenylketone, während aus Benzoessäure-ethylester^{2,3)} und 1-Naphthoesäure-methylester¹⁾ 1,2-Diketone gebildet wurden. Um weitere Informationen über die Anwendungsbreite und den Mechanismus der Ketonsynthese aus Carbonsäureestern zu bekommen, wurde das Verhalten substituierter Benzhydrylester sowie einer Reihe weiterer ausgewählter Ester gegenüber Lithium-naphthalinid untersucht.

Darstellung der Benzhydryl-phenyl-ketone 2

Die Reaktion verschiedenartig substituierter Benzoessäure-benzhydrylester **1** mit einem ca. dreifachen Überschuß⁴⁾ an Lithium-naphthalinid („LiN“) in trockenem Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur lieferte in 13–38proz. Ausbeute Benzhydryl-phenylketone **2**.

Neben den Ketonen **2** ließen sich in geringer Ausbeute (bis max. 6%) Diphenylmethan und in guter Ausbeute die entsprechenden Alkohole und Carbonsäuren isolieren. So erhielt man aus **1a** in 2–3proz. Ausbeute Diphenylmethan, in 37proz. Ausbeute Benzhydrol und in 47proz. Ausbeute Benzoessäure. Auf eine vollständige Rückgewinnung der Alkohole bzw. Carbonsäuren wurde in den meisten Fällen verzichtet, ihre Bildung aber stets nachgewiesen (DC, IR-Spektrum). Von Bedeutung war die Reihenfolge beim Zusammengeben der Reaktionskomponenten: bei inverser Zugabe (**1a** in THF zu Lithium-naphthalinid in THF) sank die Ausbeute an **2a** drastisch ab. Aus dem zu **1a**

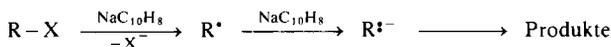
strukturisomeren Diphenylessigsäure-phenylester ließ sich **2a** unter analogen Bedingungen nicht darstellen. Die Ausbeuten an **2a–i** sind im Formelschema angegeben.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	% Ausb. an 2
a	H	H	H	H	24 ¹⁾
b	H	CH ₃	H	H	35 ¹⁾
c	H	C ₆ H ₅	H	H	20 ¹⁾
d	H	OCH ₃	H	H	24
e	H	CN	H	H	13
f	OCH ₃	H	H	H	38
g	H	H	CH ₃	H	36
h	H	H	CH ₃	CH ₃	37
i	H	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	26

Zum Ablauf der Ketonsynthese aus Benzoesäure-benzhydrylestern

Der Mechanismus der Reaktion aromatischer Radikalanionen mit Alkylhalogeniden ist eingehend untersucht worden^{5,6)}. Nachdem bei diesen Umsetzungen sowohl Carbanionen^{7,8)} als auch Radikale⁶⁾ nachgewiesen wurden, wird gegenwärtig folgendes Reaktionsschema angenommen⁶⁾:



Analog dazu läßt sich auch die reduktive Spaltung von Benzhydrylestern formulieren (vgl. das Schema auf S. 2806): Nach erfolgtem Elektronen-Transfer wird zunächst die zur Carbonyl-Gruppe β -ständige C–O-Bindung des Ester-Radikalanions gespalten. Anschließend Reduktion des Benzhydryl-Radikals mit einem weiteren Molekül Lithium-naphthalinid ergibt Lithium-diphenylmethanid, das das Carbonyl-C-Atom eines weiteren Ester-Moleküls nucleophil unter Bildung des Ketons angreift. Folgende Befunde sprechen für den vorgeschlagenen Ablauf der Ketonsynthese:

1. Die Ausbeute an Keton **2**, bezogen auf den eingesetzten Ester **1**, überschritt nie 50%.

2. In allen Fällen wurden die erwarteten Nebenprodukte, die Carbonsäure und der Alkohol, nachgewiesen; in einigen Fällen auch Diphenylmethan.

3. Bei der Umsetzung von Benzoesäure-tritylester mit Lithium-naphthalinid wurde außer Triphenylmethanol und Benzoesäure Triphenylmethan und Tritylperoxid erhalten (Einzelheiten im exp. Teil). Dagegen konnte weder Trityl-phenyl-keton noch Benzil gefunden werden. Die C–O-Bindung wurde zwar gespalten, aber eine Weiterreaktion zum entsprechenden Keton erfolgte nicht. Ein Vergleich mit der Reaktion von Trityl-

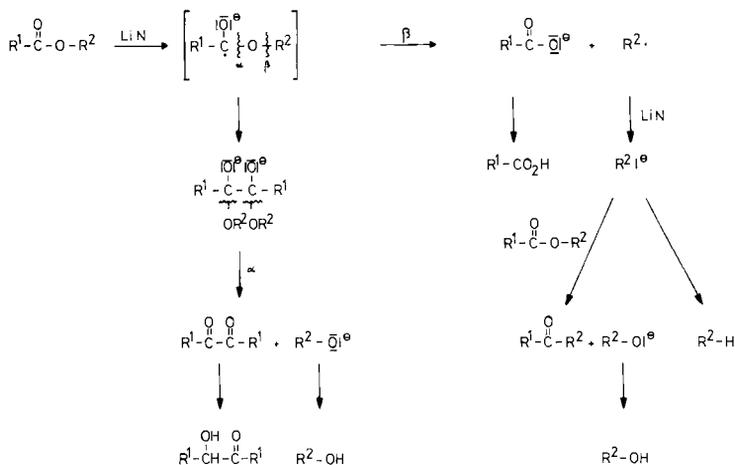
chlorid mit Lithium-naphthalinid zeigt⁹⁾, daß je nach Mengenverhältnis Radikalanion zu Tritylchlorid entweder das Dimere des Trityl-Radikals, 1-Diphenylmethylen-4-triphenylmethyl-2,5-cyclohexadien, oder Triphenylmethan gebildet wurde.

4. Die Reaktion des auf anderem Weg dargestellten Lithium-diphenylmethanids¹⁰⁾ mit **1a** führte in 61 Proz. Ausbeute zu **2a**. Die Ausbeute an **2a** ist vergleichbar mit derjenigen, die bei der Darstellung von **2a** aus Kalium-diphenylmethanid und Benzoesäuremethylester gefunden wird (55%)¹¹⁾, liegt aber deutlich höher als bei der Umsetzung von Lithium-diphenylmethanid mit Benzoesäure-*tert*-butylester (15%)¹²⁾.

Die Anwendungsbreite der Ketonsynthese, Variation des Säure- und Alkoholteils

Wurden anstelle von **1** die Benzhydrylester aliphatischer Carbonsäuren mit Lithium-naphthalinid umgesetzt, ließen sich auch hier in ähnlichen Ausbeuten (16–32%) die entsprechenden Benzhydryl-alkyl-ketone (**2a**, CH₃CO, C₆H₁₁CO oder C(CH₃)₃CO statt C₆H₅CO) gewinnen. Bei der Variation des Benzhydryl-Restes konnten bisher nur in zwei Fällen der Verbindung **2** entsprechende Ketone isoliert werden. Aus Benzoesäure-benzylester wurde in wechselnden Ausbeuteverhältnissen Desoxybenzoin (ca. 8–25%) und Benzil (ca. 5–15%) erhalten. Ebenso ergab die Spaltung von Benzoesäure-9-fluorenylester neben 9-Fluorenyl-phenyl-keton (19%) noch Benzil (34%). Im Unterschied dazu lieferte die reduktive Spaltung von Benzoesäure-2-indanylester, -cholesterylester und 4-Methoxybenzoesäure-cyclohexylester in 15–20proz. Ausbeute nur die Benzile neben den entsprechenden Alkoholen. Außerdem konnte in einigen Fällen mit geringer Ausbeute die Bildung der dazugehörigen Benzoinen sowie der Benzoesäuren nachgewiesen werden. Bemerkenswert ist, daß bei der Umsetzung des Indanyl-, Cholesteryl- und Cyclohexylesters trotz eines ca. dreifachen Überschusses an Lithium-naphthalinid noch Ester in beträchtlicher Menge (25–38%) zurückgewonnen werden konnte.

Spaltungsschema *)



*) Der Übersichtlichkeit wegen wurde Lithium als Gegenion weggelassen.

Wie auch die bekannte Reaktion von Benzoesäure-ethylester mit Natrium-naphthalinid zu Benzil und Benzoin^{4,5} sowie die Bildung von α -Naphthil aus 1-Naphthoesäure-methylester¹⁾ zeigen, verläuft die reduktive Spaltung von Carbonsäureestern mit Radikalanionen in den meisten Fällen anders als bei den Benzhydrestern. Zur Erklärung wird angenommen, daß die Spaltungsweise der zunächst durch Elektronen-Transfer gebildeten Ester-Radikalanionen unterschiedlich ist. Das zur Diskussion gestellte Spaltungsschema wurde in ähnlicher Weise für die Spaltung von Acetaten sterisch gehinderter sekundärer und tertiärer Alkohole durch Lithium in Ethylamin formuliert¹³⁾.

Während die Bildung von Benzhydrikyetonen über eine β -Spaltung¹⁴⁾ erklärt werden kann¹⁵⁾, liefert die α -Spaltung¹⁴⁾, die im Schema analog dem klassischen Mechanismus der Acyloin-Bildung¹⁶⁾ formuliert wird, 1,2-Diketone.

Herrn Prof. Dr. *W. Tochtermann* danke ich für Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421. ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 (CDCl₃, sonst wie angegeben, δ -Skala). Massenspektren: Atlas CH4B. Alle Versuche mit Lithium-naphthalinid (LiN) wurden unter Reinstickstoff und in trockenem Tetrahydrofuran (THF) ausgeführt.

1. Allgemeine Versuchsvorschrift

Zu einer Lösung von 10 mmol des Carbonsäureesters in 200 ml trockenem THF wurde bei Raumtemp. innerhalb von 10 min eine Lösung von Lithium-naphthalinid (LiN, ca. dreifacher Überschuß) in trockenem THF getropft. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wurde hydrolysiert, THF teilweise i. Vak. entfernt und mit Ether extrahiert. Durch anschließende Chromatographie an Kieselgel (Merck, 70 – 230 mesh) ließen sich nach Abtrennung des Naphthalins und in einigen Fällen des Diphenylmethans mit Cyclohexan die entsprechenden Ketone bzw. Ester und Diketone sowie die Alkohole mit Cyclohexan/Ether eluieren. Aus der wäßrigen alkalischen Phase konnte nach dem Ansäuern ein Teil der jeweiligen Carbonsäure zurückgewonnen werden.

2. Darstellung der Benzhydrikyetone 2

a) *Benzhydriyl-(4-methoxyphenyl)-keton (2d)*: Aus 4-Methoxybenzoesäure-benzhydriylester (**1d**)¹⁷⁾; Ausb. 730 mg (24%) **2d**, aus Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 125 – 126 °C (Lit.¹⁸⁾ 125 – 128 °C).

b) *Benzhydriyl-(4-cyanphenyl)-keton (2e)*: Aus 4-Cyanbenzoesäure-benzhydriylester (**1e**) (dargestellt aus 4-Cyanbenzoylchlorid und Benzhydrol); Ausb. 380 mg (13%) **2e**, aus Petrolether (30 – 75 °C)/Ether farblose Kristalle vom Schmp. 116 – 117 °C.

1e: Schmp. 86 – 87 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 2228 (CN), 1720 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: 8.20 (d, $J = 8.7$ Hz; 2H), 7.72 (d, $J = 8.7$ Hz; 2H), 7.5 – 7.2 (m; 10H), 7.11 (s; 1H, CH). – MS (70 eV): $m/e = 313$ (M⁺).

C₂₁H₁₅NO₂ (313.4) Ber. C 80.49 H 4.83 N 4.47 Gef. C 80.69 H 4.80 N 4.40

2e: IR (KBr): 2225 (CN), 1690 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: 8.03 (d, $J = 8.7$ Hz; 2H), 7.66 (d, $J = 8.7$ Hz; 2H), 7.4 – 7.2 (m; 10H), 5.94 (s; 1H, CH). – MS (70 eV); $m/e = 297$ (M⁺).

C₂₁H₁₅NO (297.4) Ber. C 84.82 H 5.09 N 4.71 Gef. C 84.86 H 5.19 N 4.72

c) *Benzhydryl-(3,5-dimethoxyphenyl)-keton (2f)*: Aus 3,5-Dimethoxybenzoesäure-benzhydrylester (**1f**) (dargestellt aus 3,5-Dimethoxybenzoylchlorid und Benzhydrol); Ausb. 1.26 g (38%) **2f**, aus Petrolether (60–90 °C) farblose Kristalle vom Schmp. 99–100 °C. Außerdem wurden 80 mg (5%) 3,3',5,5'-Tetramethoxybenzil¹⁹⁾ isoliert, identisch mit nach Lit.¹⁾ erhaltenem Produkt.

1f: Schmp. 120 °C (aus Petrolether 60–90 °C). – IR (KBr): 1724 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: 7.5–7.2 (m; 12H), 7.08 (s; 1H, CH), 6.64 (t, *J* = 2 Hz; 1H), 3.80 (s; 6H, OCH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 348 (M⁺).

C₂₂H₂₀O₄ (348.4) Ber. C 75.84 H 5.79 Gef. C 75.67 H 5.85

2f: IR (KBr): 1697 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: 7.27 (s; 10H), 7.12 (d, *J* = 2 Hz; 2H), 6.57 (t, *J* = 2 Hz; 1H), 5.94 (s; 1H, CH), 3.74 (s; 6H, OCH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 332 (M⁺).

C₂₂H₂₀O₃ (332.4) Ber. C 79.50 H 6.06 Gef. C 79.49 H 6.16

d) *4-Methylbenzhydryl-phenyl-keton (2g)*: Aus Benzoesäure-4-methylbenzhydrylester (**1g**)²⁰⁾; Ausb. 1.025 g (36%) farbloses Öl, das beim Stehenlassen erstarrt. Umkristallisation aus Petrolether (30–75 °C)/Ether ergab farblose Kristalle vom Schmp. 88–90 °C (Lit.: 97–98 °C²¹⁾; 89–90 °C²²⁾; ohne Schmp.-Angabe²³⁾).

e) *4,4'-Dimethylbenzhydryl-phenyl-keton (2h)*: Aus Benzoesäure-4,4'-dimethylbenzhydrylester (**1h**) (dargestellt aus Benzoylchlorid und 4,4'-Dimethylbenzhydrol); Ausb. 1.11 g (37%) als blaßgelbes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte (Lit.: 57–58 °C²⁴⁾; als Öl²⁵⁾). – IR (Film): 1681 cm⁻¹ (CO), (Lit.²⁵⁾: 1680 cm⁻¹). – ¹H-NMR: 8.05–7.85 (m; 2H), 7.65–6.8 (m; 11H), 5.94 (s; 1H, CH), 2.24 (s; 6H, CH₃).

1h: Schmp. 76–77 °C (aus Ethanol/Wasser). – IR (KBr): 1725 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 8.17–8.03 (m; 2H), 7.7–7.2 (m; 3H), 7.28 (d, *J* = 8 Hz; 4H), 7.13 (d, *J* = 8 Hz; 4H), 6.98 (s; 1H, CH), 2.30 (s; 6H, CH₃). – MS (70 eV): *m/e* = 316 (M⁺).

C₂₂H₂₀O₂ (316.4) Ber. C 83.52 H 6.37 Gef. C 83.80 H 6.43

f) *4,4'-Diphenylbenzhydryl-phenyl-keton (2i)*: Aus Benzoesäure-4,4'-diphenylbenzhydrylester (**1i**) (dargestellt aus Benzoylchlorid und 4,4'-Diphenylbenzhydrol); Ausb. 1.09 g (26%) **2i**, aus Chloroform/Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 150–153 °C.

1i: Schmp. 112 °C (aus Ethanol). – IR (KBr): 1715 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 8.23–8.10 (m; 2H), 7.7–7.3 (m; 21H), 7.14 (s; 1H, CH). – MS (70 eV): *m/e* = 440 (M⁺).

C₃₂H₂₄O₂ (440.6) Ber. C 87.26 H 5.49 Gef. C 87.20 H 5.70

2i: IR (KBr): 1678 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: 8.14–7.97 (m; 2H), 7.65–7.25 (m; 21H), 6.10 (s; 1H, CH). – MS (70 eV): *m/e* = 424 (M⁺).

C₃₂H₂₄O (424.6) Ber. C 90.53 H 5.70 Gef. C 90.59 H 5.71

g) *Benzhydryl-methyl-keton (2a, CH₃CO statt C₆H₅CO)*: Aus Essigsäure-benzhydrylester²⁶⁾; Ausb. 340 mg (16%), aus Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 58–60 °C (Lit.²⁷⁾ 60.5–61.5).

h) *Benzhydryl-cyclohexyl-keton (2a, C₆H₁₁CO statt C₆H₅CO)*: Aus Cyclohexancarbonsäure-benzhydrylester²⁸⁾; Ausb. 890 mg (32%), aus n-Hexan farblose Kristalle vom Schmp. 56–57 °C (Lit.²⁹⁾ 56 °C).

i) *Benzhydryl-tert-butyl-keton (2a, C(CH₃)₃CO statt C₆H₅CO)*: Aus Pivalinsäure-benzhydrylester (dargestellt aus Pivaloylchlorid und Benzhydrol); Ausb. 580 mg (23%), aus Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 128–129 °C (Lit.³⁰⁾ 123–126 °C).

1a, C(CH₃)₃CO statt C₆H₅CO: Schmp. 71–72 °C (aus Petrolether (30–75 °C)/Ether). – IR (KBr): 1728 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: 7.30 (s; 10H), 6.82 (s; 1H, CH), 1.24 (s; 9H). – MS (70 eV): *m/e* = 268 (M⁺).

C₁₈H₂₀O₂ (268.4) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.67 H 7.46

3. Umsetzung anderer Ester mit LiN

a) *Benzoessäure-benzylester*: In wechselnden Ausbeuteverhältnissen 150–490 mg (8–25%) Desoxybenzoin und 50–160 mg (5–15%) Benzil (IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit authentischen Proben).

b) *Benzoessäure-9-fluorenylester*³¹⁾: 510 mg (19%) 9-Fluorenyl-phenyl-ke-ton, aus Ethanol farblose Kristalle vom Schmp. 133–134 °C (Lit.³²⁾ 135 °C), sowie 360 mg (34%) Benzil.

c) *Benzoessäure-2-indanylester*³³⁾: 210 mg (20%) Benzil, 600 mg (25%) zurückgewonnener Indanylester, 620 mg (46%) 2-Indanol und 180 mg (15%) Benzoessäure.

d) *Benzoessäure-cholesterylester*³⁴⁾: 170 mg (16%) Benzil, 1.86 g (38%) zurückgewonnener Cholesterylester und 2.32 g (60%) Cholesterin.

e) *4-Methoxybenzoessäure-cyclohexylester*³⁵⁾: 200 mg (15%) 4,4'-Dimethoxybenzil als hellgelbe Kristalle vom Schmp. 128–130 °C (Lit.³⁶⁾ 132 °C) und 750 mg (32%) zurückgewonnener Cyclohexylester.

f) *Benzoessäure-tritylester*³⁷⁾: In Abänderung der allgemeinen Versuchsvorschrift wurde nach 30 min. Rühren Sauerstoff durch die Lösung geleitet (zur Peroxidbildung aus dem Tritylradikal) und dann wie üblich aufgearbeitet: 560 mg (23%) Triphenylmethan, 280 mg (11%) Tritylperoxid³⁸⁾, 1.20 g (46%) Triphenylmethanol und 1.10 g (90%) Benzoessäure. Wurde anstelle eines ca. dreifachen Überschusses an LiN nur mit etwa äquimolaren Mengen LiN umgesetzt, so erhielt man 190 mg (8%) Triphenylmethan, 30 mg (1%) Tritylperoxid, 680 mg (26%) Triphenylmethanol, 570 mg (47%) Benzoessäure sowie 1.80 g (49%) unumgesetzten Benzoessäure-tritylester.

4. Reaktion von Lithium-diphenylmethanid mit 1a

Zu einer aus 1.54 g (10 mmol) Biphenyl, 3.34 g (10 mmol) 1,1,2,2-Tetraphenylethan und 154 mg (22 mmol) Lithium nach Lit.¹⁰⁾ dargestellten Lösung von Lithium-biphenylid in 200 ml trockenem THF wurde nach 2stünd. Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 10 min eine Lösung von 2.88 g (10 mmol) **1a** in 50 ml THF getropft. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. wurde wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet und chromatographiert. Bereits vor der Chromatographie ließen sich 770 mg (28%) **2a** aus Ether kristallisiert erhalten. Gesamtausb. 1.65 g (61%) **2a**, identisch mit einer Vergleichsprobe.

Literatur

- 1) Als I. Mitteilung soll gelten: *W. Tochtermann und R. G. H. Kirrstetter*, Chem. Ber. **111**, 1228 (1978).
- 2) *H. Stetter und K.-A. Lehmann*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 499.
- 3) *M. Vora und N. Holy*, J. Org. Chem. **40**, 3144 (1975).
- 4) Da bei Reaktionen einiger Benzhydrylester mit einem eininhalbfachen Überschuß an Lithium-naphthalinid noch unumgesetzter Ester isoliert werden konnte, wurde mit ca. dreifachem Überschuß gearbeitet.
- 5) Übersicht: *J. F. Garst in J. K. Kochi*, Free Radicals, Bd. 1, S. 503, Interscience, New York 1973.
- 6) *K. Schreiner, H. Oehling, H. E. Zieger und I. Angres*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2638 (1977), dort weitere Literatur.
- 7) *Y.-J. Lee und W. D. Closson*, Tetrahedron Lett. **1974**, 1395.
- 8) *H. E. Zieger, I. Angres und D. Mathisen*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2580 (1976).
- 9) *H. E. Zieger, I. Angres und L. Maresca*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8201 (1973).
- 10) *J. J. Eisch*, J. Org. Chem. **28**, 707 (1963).
- 11) *R. S. Yost und C. R. Hauser*, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2325 (1947).
- 12) *S. A. DiBiase und G. W. Gokel*, J. Org. Chem. **43**, 447 (1978).
- 13) *R. B. Boar, L. Joukhadar, J. F. McGhie, S. C. Misra, A. G. M. Barrett, D. H. R. Barton und P. A. Prokopiou*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 68.

- 14) Die Bezeichnung α - und β -Spaltung wurde analog zur photochemischen Spaltung von Carbonsäurederivaten gewählt; siehe dazu: *J. D. Coyle*, *Chem. Rev.* **78**, 97 (1978).
- 15) Eine β -Spaltung wurde auch bei der Reaktion sterisch gehinderter Carbonsäure-methylester mit Lithium in flüssigem Ammoniak beobachtet: *E. Wenkert* und *B. G. Jackson*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 217 (1958).
- 16) Zum klassischen Mechanismus der Acyloin-Bildung siehe: *K. Rühlmann*, *Synthesis* **1971**, 236; ein Alternativ-Mechanismus, bei dem allerdings keine Ketone als Zwischenstufen auftreten, wird diskutiert: *J. J. Bloomfield*, *D. C. Owsley*, *C. Ainsworth* und *R. E. Robertson*, *J. Org. Chem.* **40**, 393 (1975).
- 17) *J. M. Harris*, *A. Becker*, *J. F. Fagan* und *F. A. Walden*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4484 (1974).
- 18) *M. J. McCall*, *J. M. Townsend* und *W. A. Bonner*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2743 (1975).
- 19) *D. W. Cameron* und *E. M. Hildyard*, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 166.
- 20) *A. G. Davies*, *J. Kenyon*, *B. J. Lyons* und *T. A. Rohan*, *J. Chem. Soc.* **1954**, 3474.
- 21) *C. F. Koelsch*, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2049 (1932).
- 22) *G. Köbrich* und *J. Grosser*, *Chem. Ber.* **106**, 2626 (1973).
- 23) *F. J. Kakis*, *D. Brase* und *A. Oshima*, *J. Org. Chem.* **36**, 4117 (1971); hier wird auch die Synthese weiterer substituierter Benzhydryl-phenyl-ketone aus entsprechenden Alkenen beschrieben.
- 24) *L. W. Kendrick jr.*, *B. M. Benjamin* und *C. J. Collins*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4057 (1958).
- 25) *D. Papillon-Jegou*, *B. Bariou* und *M. Kerfanto*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1978**, II-234.
- 26) *N. T. Farinacci* und *L. P. Hammett*, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2542 (1937).
- 27) *G. Wittig* und *W. Gauß*, *Chem. Ber.* **80**, 363 (1947).
- 28) *S. Fujita*, *Y. Ozaki* und *H. Nozaki*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 2571 (1972).
- 29) *S. Daniloff* und *E. Venus-Danilova*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 377 (1926).
- 30) *J. F. Bunnett* und *J. E. Sundberg*, *J. Org. Chem.* **41**, 1702 (1976).
- 31) *A. Kliegl*, *A. Wünsch* und *R. Weigele*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **59**, 631 (1926).
- 32) *J. Rouzaud*, *G. Cauquil* und *J. Boyer*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 2345.
- 33) *W. F. Whitmore* und *A. I. Gebhart*, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 912 (1942).
- 34) *H. Bretschneider*, *Z. Földi*, *F. Galinovsky* und *G. v. Fodor*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 1451 (1941).
- 35) *K. S. Ng*, *J. L. Roberts*, *P. S. Rutledge*, *M. A. Wilson* und *P. D. Woodgate*, *Aust. J. Chem.* **29**, 2683 (1976).
- 36) *M. Weiss* und *M. Appel*, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3666 (1948).
- 37) *G. S. Hammond* und *J. T. Rudesill*, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2769 (1950).
- 38) *W. E. Bachmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 2758 (1931).