

Reaktionen mit Radikalanionen, IV¹⁾

Synthese von Mono- und Diketonen aus Carboxyl- und α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindungen

Reiner G. H. Kirrstetter*)* und Uwe Vagt

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

Eingegangen am 23. Juni 1980

Durch Reaktion von aromatischen Carboxylverbindungen mit Lithium-naphthalinid ließen sich 1,2-Diketone vom Benzil-Typ darstellen. Die Anwendungsbreite dieser Reaktion wurde untersucht. Bei α,β -ungesättigten Ketonen traten unter entsprechenden Bedingungen Hydrodimerisierung, Hydrierung und Hydroxylierung auf.

Reactions with Radicalanions, IV¹⁾

The Synthesis of Mono- and Diketones from Carboxylic- and α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds

1,2-Diketones of the benzil type were obtained in the reaction of aromatic carboxylic compounds with lithium naphthalenide. The scope of this reaction was investigated. α,β -Unsaturated ketones yielded hydrodimerisation, hydrogenation and hydroxylation products.

1,2-Diketone vom Benzil-Typ^{2a)} sind sowohl für die organische Synthese nützliche als auch spektroskopisch und photochemisch interessante Verbindungen. Nach Reduktion zu den entsprechenden Benzoinen³⁾ – dann von Nutzen, wenn sich die Benzile nicht durch Benzoin-Kondensation^{2b,4)} und nachfolgende Oxidation^{2c,5)} gewinnen lassen – können Desoxybenzoin, Hydrobenzoin, Stilbene, Diarylalkine und Diarylethylamine dargestellt werden. Auch als Photosensibilisator⁶⁾, Photoinitiator bei radikalischer Polymerisation⁷⁾ und Arzneimittel⁸⁾ (z. B. als Antimykotikum 5,5'-Dibromsalicyl) finden sie Verwendung. Zur Synthese dieser aromatischen 1,2-Diketone wurde eine Vielzahl von Methoden entwickelt, die allerdings bei höherkondensierten Systemen auf ihre Grenzen stoßen. Benzile mit Pyren- und Anthracen-Einheiten sind bisher nicht bekannt. Die Benzoin-Kondensation von Anthracenaldehyden sowie die 1,2-Diketonbildung aus Anthracencarbonsäuren bzw. ihren Säurechloriden mit Magnesium/Magnesiumiodid schlugen fehl⁹⁾. Da sich durch die Umsetzung von Benzoesäure- und Naphthoesäure-estern mit leicht darstellbaren aromatischen Radikalanionen, wie Natrium- oder Lithium-naphthalinid, Benzoinen und Benzile erhalten lassen^{10–13)}, war es von Interesse, ob sich auf diesem Weg sonst nicht synthetisierbare 1,2-Diketone mit aromatischen Einheiten gewinnen lassen.

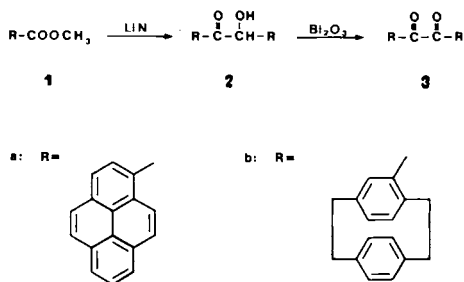
Wir berichten hier über Synthesen und Syntheseveruche einiger 1,2-Diketone vom Benzil-Typ sowie über Hydrodimerisierung und Hydrierung von α,β -ungesättigten Ketonen mit Hilfe von Lithium-naphthalinid.

*) Neue Anschrift: Hoechst AG, Pharma Synthese, Postfach 800320, D-6230 Frankfurt 80.

Benzoine und Benzile mit Pyren- und [2.2]Paracyclophan-Einheiten¹⁾

Durch die Reaktion von 1-Pyren-carbonsäure-methylester (**1a**)¹⁴⁾ mit Lithium-naphthalinid („LiN“) in trockenem Tetrahydrofuran (THF) erhielt man in bis zu 74proz. Ausbeute (ohne Säulenchromatographie) ein etherunlösliches Benzoin-Benzil-Gemisch **2a/3a** (DC, ¹H-NMR-Spektrum) mit wechselnden Ausbeuteverhältnissen. Die Umkristallisation eines an Benzoin relativ reichen **2a/3a** Gemisches aus Dichlormethan/Ethanol ergab analysenreines **2a**. Während die übliche Benzoin-Oxidation mit Kupfer(II)-acetat in Gegenwart von Ammoniumnitrat¹⁵⁾ im Falle von **2a** zur Spaltung in 1-Pyrenaldehyd und 1-Pyren-carbonsäure führte¹⁶⁾, erhielt man durch Oxidation von **2a/3a** mit Wismut(III)-oxid^{17,18)} in 81proz. Ausbeute intensiv gelbes **3a**. Auffallend am Elektronen-Spektrum von **3a** ist die hohe Extinktion bei $\lambda = 413 \text{ nm}$ mit $\lg \epsilon = 4.56$. Ebenfalls ließ sich durch Umsetzung von [2.2]Paracyclophan-4-carbonsäure-methylester (**1b**)¹⁹⁾ mit LiN in THF nach Chromatographie an Kieselgel in 17proz. Ausbeute **2b** gewinnen. Die Oxidation von **2b** mit Wismut(III)-oxid^{17,18)} ergab in 46proz. Ausbeute nahezu farbloses **3b**. Das Schmelzpunktverhalten und die ¹H-NMR-Spektren zeigen, daß sowohl bei der Synthese von **2b** als auch **3b** Diastereomere entstanden sind. Im ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl₃) einer Benzoin-Fraktion **2b** sind Signale für die CH-Protonen bei $\delta = 5.57$ und 5.80 , für die OH-Protonen bei $\delta = 4.14$ und 4.48 zu finden.

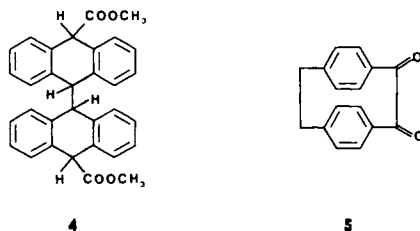
Das ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl₃) von **3b** zeigt nach Zusatz des chiralen Shift-Reagenzes Tris[3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen)-*d*-camphorat]europium eine Tieffeldverschiebung der beiden den *ortho*-Aromaten-H zugeordneten Signale bei $\delta = 6.93$ und 6.80 , wobei die *meta*-Kopplung des einen bei tiefstem Feld erscheinenden Signals erhalten bleibt und eine deutliche Verbreiterung bei dem anderen Signal auftritt. Auch mit Hilfe der analytischen HPLC-Chromatographie²⁰⁾ läßt sich erkennen, daß es sich bei **3b** um zwei Verbindungen handelt.



Versuche zur Synthese weiterer 1,2-Diketone

Um die Anwendungsbreite der 1,2-Diketon-Bildung aus Carbonsäuren bzw. ihren Methylestern zu erfassen, wurde eine Reihe weiterer Verbindungen mit LiN zur Reaktion gebracht. Zwar ließ sich aus 9-Phenanthrencarbonsäure-methylester²¹⁾ in 16proz. Ausbeute das 9,9'-Phenanthril²²⁾ gewinnen, doch versagte diese Methode in einer Reihe von Fällen (Einzelheiten im exp. Teil). Insbesondere sind auch die bisher unbekanntenen Anthracen-Derivate⁹⁾ nicht darstellbar. Während sich bei der Umsetzung von 1- und 2-Anthracencarbonsäure-methylester^{23,24)} keine entsprechenden Diketone vom Benzil-Typ isolieren ließen, reagierte 9-Anthracencarbonsäure-methyl-

ester²⁵) unter Dimerisierung in 85proz. Ausbeute zum Dimethylester **4** einer Tetrahydrobianthryldicarbonsäure, der auch aus Anthracen, Natrium und Kohlendioxid sowie anschließender Veresterung gewonnen werden kann²⁶). Im Unterschied dazu erhielt man aus Benzoesäure-(9-anthrylmethylester)²⁷) (9-Anthrylmethyl)-phenyl-keton und 1,2-Di(9-anthryl)ethan²⁸) und aus Benzoesäure-(1-anthrylmethylester) 1,2-Di(1-anthryl)ethan²⁹).

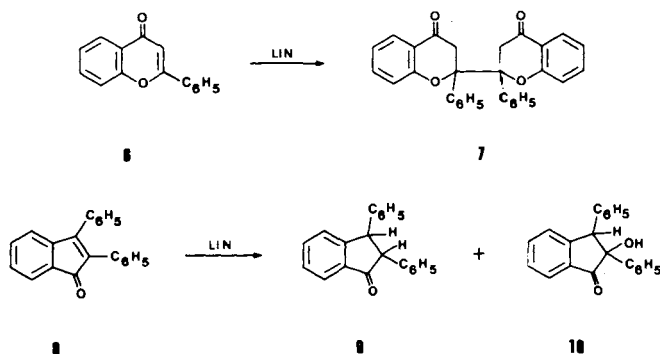


Interessant erschienen in diesem Zusammenhang auch Versuche zur Bildung von Paracyclophan-Systemen durch reduktive Dimerisierung aus den entsprechenden Dicarbonsäure-dimethylestern. Da von den Diketonen des [2.2]Paracyclophans nur das 1,9- und das 1,10-Diketon beschrieben sind³⁰) und Versuche fehlgeschlugen, mit Hilfe der Acyloin-Kondensation aus 4,4'-Bibenzylidessigsäure-dimethylester ein Paracyclophan-System aufzubauen³¹), wurde die Synthese von [2.2]Paracyclophan-1,2-dion (**5**) aus 4,4'-Bibenzylidicarbonsäure-dimethylester³²) in Angriff genommen, zumal bekannt war, daß Benzoesäure-ethylester mit Natrium in Toluol (Acyloin-Bedingungen) anders reagierte als mit Natrium-naphthalinid³³). Außerdem wurde kürzlich eine photochemische Dimerisierung von 4,4'-Diacetylbibenzyl zu 1,2-Dimethyl-[2.2]paracyclophan-1,2-diol erzielt³⁴). Versuche, das 1,2-Dion **5** zu synthetisieren, scheiterten jedoch. Ebenso war die Synthese von [2](4,4'')Orthoterphenylophan-1,2-dion (**5**, *o*-C₆H₄ statt CH₂-CH₂), dessen Grundkörper vor kurzem dargestellt wurde³⁵), aus 4,4'-'*o*-Terphenyldicarbonsäure-dimethylester trotz Variation der Versuchsbedingungen nicht erfolgreich. Das Diketon **5**, *o*-C₆H₄ statt CH₂-CH₂, interessierte außer seinen spektroskopischen Eigenschaften vor allem als Edukt für die Synthese einer Verbindung, in der aromatische Einheiten abwechselnd senkrecht zueinander stehen könnten.

Reaktionen von α,β -ungesättigten Ketonen

Hydrodimere von Flavon-Systemen wurden erst vor kurzem synthetisiert^{36,37}). So lieferte die oxidative Kupplung von Flavanon mit Selendioxid 3,3'-Biflavanonyl³⁶), während die photochemische Dimerisierung von Flavon bzw. 6-Methylflavon in Gegenwart von Natriumsulfit 2,2'-Biflavanonyl ergab³⁷). Die hier³⁷) gemachte Annahme einer Radikalanion-Zwischenstufe veranlaßte uns zu der Untersuchung, ob die Reaktion von Flavon (**6**) mit Lithium-naphthalinid zur reduktiven Dimerisierung führt. In 20proz. Ausbeute erhielt man 2,2'-Biflavanonyl (**7**) als 70:30-Diastereomeren-Gemisch (an C-2). Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Ether) konnten jeweils beide Stereoisomere angereichert werden. Dem zuerst eluierten und in der Ausbeute überwiegenden Stereoisomeren wird aufgrund seines ¹H-NMR-Spektrums (CDCl₃, Methylen-Protonen bei $\delta = 3.96$ und 3.37, Vergleich mit dem 6,6'-Dimethyl-2,2'-biflavanonyl³⁷) die racemische (\pm)-Struktur zugeordnet. Die *meso*-Verbindung zeigt die entsprechenden Signale bei $\delta = 3.68$ und 3.14. Im Gegensatz dazu wurde bei der Umsetzung von 2,3-Diphenylindenon (**8**)³⁸) mit LiN keine Hydrodimerisierung

beobachtet, sondern Hydrierung (in 70proz. Ausbeute zu *trans*-2,3-Diphenylindanon (**9**)³⁹⁾ und Hydroxylierung (in 8proz. Ausbeute zu einem Hydroxy-2,3-diphenylindanon). Das IR-Spektrum und der Schmelzpunkt dieser Hydroxy-Verbindung stimmen mit den Daten überein, die in der Lit.⁴⁰⁾ unter Vorbehalt der Substanz 3-Hydroxy-2,3-diphenylindanon zugeordnet wurden. Aus dem Vergleich der ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten der Hydroxy-Verbindung (CDCl₃, δ = 86.7 (s; C-2), 59.3 (d; C-3)), mit denen von *trans*-2,3-Diphenylindanon (CDCl₃, δ = 64.6 (s; C-2), 54.9 (d; C-3)) ergibt sich jedoch, daß es sich dabei um 2-Hydroxy-2,3-diphenylindanon (**10**) handeln muß. Denn eine Vertauschung der Zuordnung der Signale für C-2 und C-3 und damit der Stellung der OH-Gruppe würde zu einer nicht deutbaren relativen Hochfeldverschiebung der Signale an C-2 führen. Über die Konfigurationsverhältnisse an C-2 und C-3 kann derzeit keine Aussage gemacht werden.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit, Frau I. Pries für die Messung von IR- und Elektronen-Spektren, Frau U. Surburg, Herrn H. Franzen und Herrn Dr. Chr. Wolff für die Aufnahme von NMR-Spektren sowie Herrn E. Schneider für die Ausführung der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. IR-Spektren (KBr): Perkin Elmer 421. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 390 und Bruker HX-90 (CDCl₃, δ-Skala). – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker HX-90 (CDCl₃, δ-Skala). – Massenspektren: Atlas CH 4 B. – UV-Spektren: Zeiss DMR 10. Alle Versuche mit Lithium-naphthalinid (LiN) wurden unter Reinst-Stickstoff und in trockenem Tetrahydrofuran (THF) ausgeführt.

1. Allgemeine Versuchsvorschrift

Die Reaktionen mit Lithium-naphthalinid (LiN) wurden nach der Vorschrift in Lit.¹³⁾ ausgeführt.

2. Benzoin und Benzil mit Pyren-Einheiten

a) 2-Hydroxy-1,2-di(1-pyrenyl)ethanon („Pyrenoin“) (**2a**): Aus 5.20 g (20 mmol) 1-Pyren-carbonsäure-methylester (**1a**)¹⁴⁾ erhielt man durch Reaktion mit LiN ohne Chromatographie 3.43 g etherunlösliches Benzoin-Benzil-Gemisch **2a/3a** (DC, ¹H-NMR-Spektrum, 74% Ausb.). Durch

Umkristallisation eines an Benzoin relativ reichen **2a/3a**-Gemisches (Rohausb. an Benzoin/Benzil 42%) aus Dichlormethan/Ethanol wurde in geringer Menge analysenreines **2a** isoliert, Schmp. 190–193 °C unter Zers.

IR: 3420 (breit, OH), 1670 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 9.10 (d, J = 9 Hz; 1 H, 10-H), 8.64 (d, J = 9 Hz; 1 H, 10'-H), 8.50–7.70 (m; 16 H, Aromaten-H), 7.20 (d, J = 5 Hz; 1 H, CH), 5.12 (d, J = 5 Hz; 1 H, austauschbar, OH). – MS (70 eV): m/e = 460 (M^+). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} in nm ($\lg \epsilon$) = 236 (4.91), 244 (4.95), 268 (4.58), 279 (4.72), 290 sh (4.46), 319 sh (4.25), 334 (4.49), 345 (4.52), 365 sh (4.43), 396 sh (4.28).

$\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (460.5) Ber. C 88.67 H 4.38 Gef. C 88.79 H 4.38

b) *Di(1-pyrenyl)ethandion („Pyrenil“)* (**3a**): 460 mg (1 mmol) **2a** in 10 ml Eisessig wurden mit 932 mg (2 mmol) Wismut(III)-oxid unter Rühren auf 110 °C erhitzt. Nach ca. 20 min war die Reaktion beendet (DC). Nach dem Abkühlen gab man 50 ml Wasser dazu, saugte den Niederschlag ab und filtrierte über eine kurze Säule (Kieselgel, Dichlormethan). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak., Waschen des Rückstandes mit Ether und Trocknen erhielt man analysenreines **3a** als intensiv gelbes Kristallpulver: 370 mg (81%), Schmp. 279–281 °C unter Zers.

IR: 1658, 1650 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 9.76 (d, J = 9 Hz; 2 H, 10-H, 10'-H), 8.55–8.00 (m; 16 H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 458 (M^+). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} in nm ($\lg \epsilon$) = 235 (4.71), 254 sh (4.46), 283 sh (4.37), 292 (4.47), 389 sh (4.39), 413 (4.56).

$\text{C}_{34}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (458.5) Ber. C 89.06 H 3.96 Gef. C 89.05 H 4.06

c) *Umsetzung von 2a/3a mit Kupfer(II)-acetat/Ammoniumnitrat*: 460 mg (1 mmol) **2a/3a** (relativ reich an **2a**) in 50 ml 80proz. wäßrigem Eisessig wurden mit 4 mg Kupfer(II)-acetat und 100 mg Ammoniumnitrat 2 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen und Zugabe von Wasser wurde abfiltriert und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert: 205 mg (45%) 1-Pyrenaldehyd und 60 mg (12%) 1-Pyrencarbonsäure (jeweils Vergleich mit authentischen Proben, IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren).

3. Benzoin und Benzil mit [2.2]Paracyclophan-Einheiten

a) *2-Hydroxy-1,2-di([2.2]paracyclophan-4-yl)ethanon („[2.2]Paracyclophanoin“)* (**2b**): 1.94 g (7.3 mmol) [2.2]Paracyclophan-4-carbonsäure-methylester (**1b**)²²⁾ wurden wie üblich¹³⁾ mit LiN umgesetzt und aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Ether ließen sich neben 70 mg (4%) **3b** (siehe unten) 290 mg (17%) **2b** gewinnen, Schmp. 233–240 °C aus Ether. Das DC und das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen, daß Diastereomere entstanden sind.

IR: 3450 (breit, OH), 1675 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.66–5.80 (m; 14 H, Aromaten-H), 5.57 (d, J = 6 Hz; 1 H, CH), 4.14 (d, J = 6 Hz; 1 H, austauschbar, OH), 3.85–2.20 (m; 16 H, CH_2). – MS (70 eV): m/e = 472 (M^+). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} in nm ($\lg \epsilon$) = 286 (3.84), 333 sh (3.32).

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (472.6) Ber. C 86.41 H 6.82 Gef. C 86.37 H 6.80

b) *Di([2.2]paracyclophan-4-yl)ethandion („[2.2]Paracyclophanil“)* (**3b**): 130 mg (0.275 mmol) **2b** wurden analog der **3a**-Darstellung oxidiert und aufgearbeitet: 60 mg (46%) **3b** als fast farblose Kristalle vom Schmp. 198–215 °C aus Ether/Petrolether (30–60 °C). Laut analytischem HPLC-Chromatogramm (Säule 100 × 4 mm, RP-C₁₈, 5 μ , Methanol/Wasser (5:1)) handelt es sich bei **3b** um zwei Verbindungen. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind die (\pm)- und *meso*-Diastereomere in nahezu gleichem Verhältnis entstanden (Integration der beiden den *ortho*-Aromaten-H zugeordneten Signale bei δ = 6.93 und 6.80).

IR: 1659 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.93 (d, J = 1.5 Hz; 1 H) und 6.80 (d, J = 1.5 Hz; 1 H) zus. 2H, *ortho*-Aromaten-H, 6.77–6.25 (m; 12 H, Aromaten-H), 4.42–3.96 (m; 2H, CH_2),

3.4–2.7 (m; 14H, CH₂). – MS (70 eV): $m/e = 470$ (M⁺). – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} in nm (lg ϵ) = 227 (4.40), 301 (3.97), 355 sh (3.29).

C₃₄H₃₀O₂ (470.6) Ber. C 86.77 H 6.42 Gef. C 86.72 H 6.43

4. Umsetzungen weiterer Ester mit LiN

a) *9-Phenanthrencarbonsäure-methylester*²¹): 2.36 g (10 mmol) Ester reagierten zu 330 mg (16%) Phenanthril²²) (Schmp. und IR-Vergleich). – ¹H-NMR: $\delta = 9.55$ – 9.33 (m; 2H), 8.90 – 8.57 (m; 4H), 8.40 (s; 2H), 7.90 – 7.40 (m; 10H).

b) *Bei folgenden Estern ließ sich keine 1,2-Diketon-Bildung nachweisen*: 1-Anthracencarbonsäure-methylester²³), 2-Anthracencarbonsäure-methylester²⁴), 2-Anthrachinoncarbonsäure-methylester⁴¹), Ferrocencarbonsäure-methylester⁴²), 4-(Methylsulfonyl)benzoesäure-methylester⁴³) und 4-Cyanbenzoesäure-methylester⁴⁴). Außerdem versagte die Methode bei der Umsetzung von 9-Fluorencarbonsäure⁴⁵), 4-Fluorbenzoesäure, 3-(Trifluormethyl)benzoesäure, 1-Adamantancarbonsäure und Pivalinsäure.

c) *9-Anthracencarbonsäure-methylester*²⁵): 2.36 g (10 mmol) Ester setzten sich zu 2.00 g (85%) 9,9',10,10'-Tetrahydro[9,9'-bianthracen]-10,10'-dicarbonsäure-dimethylester (**4**)²⁶) vom Schmp. 265 °C (Lit. 267 °C) um. Der größere Teil (1.63 g) ließ sich ohne Chromatographie nach Waschen mit Ether isolieren.

IR: 1727 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: $\delta = 7.46$ (dd, $J_1 = 8$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz; 4H), 7.19 (ddd, $J_1 = J_2 = 8$ Hz, $J_3 = 1.5$ Hz; 4H), 6.88 (ddd, $J_1 = J_2 = 8$ Hz, $J_3 = 1.5$ Hz; 4H), 6.24 (dd, $J_1 = 8$ Hz, $J_2 = 1.5$ Hz; 4H), 5.08 (s; 2H, CH), 4.02 (s; 2H, CH), 3.81 (s; 6H, CH₃).

d) *Benzoessäure-(9-anthrylmethylester)*²⁷): 3.12 g (10 mmol) Ester ergaben 1.00 g etherunlösliches Gemisch aus ca. 600 mg (31%) 1,2-Di(9-anthryl)ethan (Vergleich mit authentischer Probe²⁸), IR-Spektren und Schmp.) und ca. 400 mg (14%) (9-Anthrylmethyl)-phenyl-keton (siehe unten). Die Abschätzung der Ausbeuteverhältnisse erfolgte aus dem ¹H-NMR-Spektrum. Zur (nicht quantitativen) Reinisolierung der beiden Verbindungen kristallisierte man aus Chloroform um und erhielt als Kristallisat reines Dianthrylethan. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und erneut abfiltriert. Dieses Vorgehen wiederholte man zweimal. Der Rückstand des so erhaltenen Filtrats nach Abdestillation des Lösungsmittels wurde aus Aceton umkristallisiert und ergab (9-Anthrylmethyl)-phenyl-keton (farblose Nadeln vom Schmp. 240–241 °C).

IR: 1678 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: $\delta = 8.46$ (s; 1H, 10-H), 8.28 – 7.90 (m; 6H), 7.68 – 7.35 (m; 7H), 5.33 (s; 2H, CH₂). – MS (70 eV): $m/e = 296$ (M⁺).

C₂₂H₁₆O (296.4) Ber. C 89.16 H 5.44 Gef. C 89.08 H 5.34

Durch Chromatographie des Ether-Filtrats an Kieselgel mit Cyclohexan/Ether konnten 90 mg (5%) 9-Methylanthracen und in sehr geringer Menge (<1%) Anthrachinon isoliert werden (jeweils Vergleich mit authentischen Proben durch IR- und ¹H-NMR-Spektren).

e) *Benzoessäure-(1-anthrylmethylester)*: Aus 1.56 g (5 mmol) Ester (dargestellt aus 1-(Hydroxymethyl)anthracen⁴⁶) und Benzoylchlorid) ließ sich als einziges Produkt 55 mg (6%) 1,2-Di(1-anthryl)ethan vom Schmp. 228–230 °C (Lit.²⁹) 238–238.5 °C gewinnen.

Ester: Schmp. 148–149 °C (gelbe Nadeln aus Ethanol). – IR: 1718 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: $\delta = 8.64$ (s; 1H), 8.43 (s; 1H), 8.18–7.84 (m; 5H), 7.70–7.20 (m; 7H), 5.92 (s; 2H, CH₂). – MS (70 eV): $m/e = 312$ (M⁺).

C₂₂H₁₆O₂ (312.4) Ber. C 84.59 H 5.16 Gef. C 84.55 H 5.32

f) *4,4'-Bibenzylidicarbonsäure-dimethylester*³²): 2.98 g (10 mmol) Ester wurden wie üblich mit LiN umgesetzt und aufgearbeitet. Aus der wäßrigen alkalischen Phase ließen sich nach dem An-

säuern 2.00 g (74%) der entsprechenden Dicarbonsäure (Vergleich der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren) erhalten.

g) *4,4'-o-Terphenyldicarbonsäure-dimethylester*: 3.46 g (10 mmol) Ester (Darstellung siehe unten) wurden unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (1. wie üblich: Ester in 300 ml THF vorgelegt, dazu die sechsfache äquimolare Menge an LiN; 2. 60 mmol LiN in 300 ml THF vorgelegt, dazu der Ester in 250 ml THF; 3. gleichzeitiges Zutropfen des Esters und des Radikalanions, in jeweils 100 ml THF gelöst, zu 250 ml THF) mit LiN umgesetzt. In keinem Falle konnte ein definiertes Produkt erhalten werden.

Die Synthese des Esters erfolgte analog der Darstellung von *4,4'-p-Terphenyldicarbonsäure-diethylester*⁴⁷⁾: 46 g (200 mmol) *o*-Terphenyl lieferten ohne Säulenchromatographie nach Umkristallisation aus Essigester bis zu 47 g (68%) *4,4'-o-Terphenyldicarbonsäure-dimethylester*; Schmp. der Analysenprobe 185–186 °C.

IR: 1717 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.88$ (d, $J = 8\text{ Hz}$; 4H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H), 7.44 (s; 4H, 3'-, 4'-, 5'-, 6'-H), 7.17 (d, $J = 8\text{ Hz}$; 2-, 2'-, 6-, 6'-H), 3.87 (s; 6H, CH₃). – MS (70 eV): $m/e = 346$ (M^+).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (346.4) Ber. C 76.29 H 5.24 Gef. C 76.43 H 5.24

5. Reaktionen von α,β -ungesättigten Ketonen

a) *Flavon* (6): Aus 2.22 g (10 mmol) 6 fielen nach Chromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Ether) neben 1.18 g (53%) Ausgangsverbindung 450 mg (20%) *2,2'-Biflavanonyl* (7)³⁷⁾ als ein 70:30-Diastereomeren-Gemisch (an C-2) an. Die erste Fraktion war mit der (\pm)-Verbindung (ca. 80%), die zweite Fraktion mit der *meso*-Verbindung (ca. 80%) angereichert. Durch Umkristallisieren der ersten Fraktion aus Ethanol/Dichlormethan konnte die (\pm)-Verbindung nicht weiter angereichert werden, war aber nach der Elementarzusammensetzung analysenrein. Die folgenden Daten beziehen sich auf ein ca. 4:1-Gemisch von (\pm)/*meso*-*2,2'-Biflavanonyl* (7) (Schmp. 213–218 °C, Lit.³⁷⁾ für (\pm)-*2,2'-Biflavanonyl*: 222 °C).

IR: 1695 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.77$ –6.80 (m; 18H, Aromaten-H), 3.96 (d, $J = 16\text{ Hz}$; 1.6 H, (\pm)-CH₂), 3.68 (d, $J = 16\text{ Hz}$; 0.4 H, *meso*-CH₂), 3.37 (d, $J = 16\text{ Hz}$; 1.6 H, (\pm)-CH₂), 3.14 (d, $J = 16\text{ Hz}$; 0.4 H, *meso*-CH₂). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 191.1$ (s; C-4), 159.3 (s; C-8a), 136.2–118.2 (s und d), 88.0 (s; C-2), 41.1 (t; C-3). – MS (70 eV): $m/e = 446$ (M^+).

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (446.5) Ber. C 80.70 H 4.97 Gef. C 80.72 H 4.97

b) *2,3-Diphenyl-1-indenon* (8)³⁸⁾: 2.82 g (10 mmol) Indenon 8 ergaben nach Chromatographie des Etherextraktes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ether 2.00 g (70%) *trans*-*2,3-Diphenyl-1-indanon* (9) vom Schmp. 90 °C (Lit.³⁹⁾ 98 °C, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren-Vergleich) und 250 mg (8%) *2-Hydroxy-2,3-diphenyl-1-indanon* (10) vom Schmp. 128–129 °C (Lit.⁴⁰⁾ 126–128 °C, IR-Spektren-Vergleich).

9: $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 205.0$ (s; C-1), 156.1 (s; C-3a), 142.6–124.0 (s und d), 64.6 (d; C-2), 54.9 (d; C-3).

10: IR: 3435 (OH), 1710 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 8.06$ –7.91 (m; 1 H, 7-H), 7.80–7.25 (m; 3 H), 7.15–6.73 (m; 10 H), 4.85 (s; 1 H, CH), 3.33 (s; 1 H, austauschbar, OH). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 207.0$ (s; C-1), 153.7 (s; C-3a), 140.7–124.0 (s und d), 86.7 (s; C-2), 59.3 (d; C-3). MS (70 eV): $m/e = 300$ (M^+).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (300.1) Ber. C 83.98 H 5.37 Gef. C 83.92 H 5.26

¹⁾ III. Mittel.: R. G. H. Kirrstetter, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2227.

²⁾ T. Laird in *Comprehensive Organic Chemistry* (D. Barton und W. D. Ollis), 1. Aufl., Bd. 1, Pergamon Press, Frankfurt 1979. – ^{2a)} S. 1201. – ^{2b)} S. 1142. – ^{2c)} S. 1198.

- 3) *D. Mayer* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. VII/2c, S. 2188, Thieme, Stuttgart 1977.
- 4) *H. Herlinger* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. VII/2a, S. 653, Thieme, Stuttgart 1973.
- 5) *D. Kramer* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. VII/2a, S. 699, Thieme, Stuttgart 1973.
- 6) *N. Shimizu* und *P. D. Bartlett*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4193 (1976).
- 7) *C. P. Herz*, *J. Eichler* und *K. H. Neisius*, Kontakte (Firmenzeitschrift E. Merck, Darmstadt) **3**, 37 (1979).
- 8) *H. Rieth*, *Pharm. Unserer Zeit* **9**, 1 (1980).
- 9) *S. Akiyama*, *K. Nakasuji* und *M. Nakagawa*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 2231 (1971).
- 10) *H. Stetter* und *K.-A. Lehmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 499.
- 11) *M. Vora* und *N. Holy*, *J. Org. Chem.* **40**, 3144 (1975).
- 12) *W. Tochtermann* und *R. G. H. Kirrstetter*, *Chem. Ber.* **111**, 1228 (1978).
- 13) *R. G. H. Kirrstetter*, *Chem. Ber.* **112**, 2804 (1979).
- 14) *H. Vollmann*, *H. Becker*, *M. Correll* und *H. Streeck*, *Liebigs Ann. Chem.* **531**, 1 (1937); *A. Berg*, *Acta Chem. Scand.* **10**, 1362 (1956).
- 15) *M. Weiss* und *M. Appel*, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3666 (1948).
- 16) Eine derartige Spaltung von Benzoinen wurde auch mit Blei(IV)-acetat [*E. Baer*, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1597 (1940)] und mit Ammoniumcer(IV)-nitrat [*T.-L. Ho*, *Synthesis* **1972**, 560] beobachtet.
- 17) *W. Rigby*, *J. Chem. Soc.* **1951**, 793.
- 18) *H. Stetter* und *G. Dämbkes*, *Synthesis* **1977**, 403.
- 19) *H. J. Reich* und *D. J. Cram*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 3505 (1969).
- 20) Wir danken den Herren Dr. *G. Schomburg* und *A. Deege*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr, für die Durchführung der HPLC-Chromatographie.
- 21) *C. W. Shoppee*, *J. Chem. Soc.* **1933**, 37.
- 22) *B. Eistert*, *H. Schneider* und *R. Wollheim*, *Chem. Ber.* **92**, 2061 (1959).
- 23) *E. A. Coulson*, *J. Chem. Soc.* **1930**, 1931.
- 24) *K. Lauer*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70**, 1288 (1937).
- 25) *R. C. Parish* und *L. M. Stock*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1285.
- 26) *W. Schlenk* und *E. Bergmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **463**, 98 (1928).
- 27) *M. Sawada*, *Y. Tsuno* und *Y. Yukawa*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 1206 (1972).
- 28) *K. C. Schreiber* und *W. Emerson*, *J. Org. Chem.* **31**, 95 (1966).
- 29) *T. Hayashi*, *N. Mataga*, *Y. Sakata*, *S. Misumi*, *M. Morita* und *J. Tanaka*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5910 (1976).
- 30) *K. C. Dewhirst* und *D. C. Cram*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3115 (1958).
- 31) *D. C. Cram* und *H. Steinberg*, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5691 (1951).
- 32) *C. Fischer* und *R. Wolfenstein*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 3215 (1904).
- 33) *J. J. Bloomfield*, *D. C. Owsley* und *J. M. Nelke*, *Org. React.* **23**, 259 (1976).
- 34) *Y. Okumura*, *H. Irikawa* und *Y. Nekohashi*, *Rep. Fac. Science, Shizuoka University* **12**, 67 (1978) [*Chem. Abstr.* **89**, 107258 e (1978)].
- 35) *N. Jacobson* und *V. Boekelheide*, *Angew. Chem.* **90**, 49 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 46 (1978).
- 36) *D. D. Berge*, *A. V. Kale* und *T. C. Sharma*, *Chem. Ind. (London)* **1979**, 282.
- 37) *I. Yokoe*, *M. Taguchi*, *Y. Shirataki* und *M. Komatsu*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 333.
- 38) *T. J. Clark*, *J. Chem. Educ.* **48**, 554 (1971).
- 39) *P. Touron* und *B. Laude*, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **289**, 53 (1979).
- 40) *A. Monahan*, *P. Campbell*, *S. Cheh*, *J. Fong*, *S. Grossmann*, *J. Miller*, *P. Rankin* und *J. Vallee*, *Synth. Commun.* **7**, 553 (1977).
- 41) *J. B. Conant* und *L. F. Fieser*, *J. Am. Chem. Soc.* **46**, 1858 (1924).
- 42) *K. Schlögl* und *M. Wälsler*, *Monatsh. Chem.* **100**, 840 (1969).
- 43) *H. S. Forrest*, *A. T. Fuller* und *J. Walker*, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1501.
- 44) *K. H. Slotta* und *R. Kethur*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 335 (1938).
- 45) *R. T. Arnold*, *W. E. Parham* und *R. M. Dodson*, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2439 (1949).
- 46) *S. Akiyama*, *S. Misumi* und *M. Nakagawa*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **35**, 1826 (1962).
- 47) *M. E. Neubert* und *L. T. Carlino*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **42**, 353 (1977).

[196/80]