

Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, 67¹⁾

Endioldiester durch acylierende elektroreduktive Dimerisierung von Carbonsäurechloriden mit Lithiumamalgam

Leopold Horner* und Karlheinz Dickerhof

Institut für Organische Chemie der Universität Mainz,
Johann-Joachim-Becher-Weg 18 – 20, D-6500 Mainz

Eingegangen am 16. August 1982

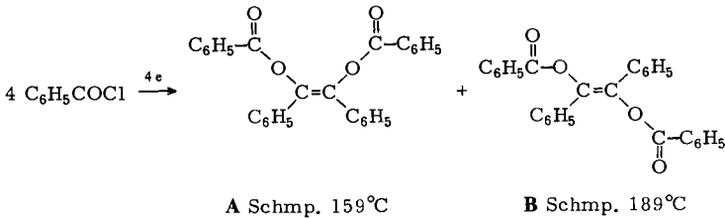
Aromatische, aliphatische und aromatisch-aliphatische Carbonsäurechloride (und Anhydride) werden mit Lithiumamalgam (Li/Hg) durch acylierende reduktive Dimerisierung in wechselnden Ausbeuten (meist 70%) in *cis*- und/oder *trans*-Endioldiester **1** – **10** übergeführt. Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Reaktionsverlauf wird untersucht. Aus 2,2'-Diphensäuredichlorid entsteht das Phenanthrenderivat **7**, aus Phthaloyldichlorid Phthalid **8**. Li/Hg wandelt Diphenylphosphinylchlorid in Tetraphenyldiphosphandioxid (**15**) um. Auf die Bestimmung der Halbstufenpotentiale von 12 Säurechloriden und vier 1,2-Diketonen gründet sich die Formulierung des Reaktionsmechanismus. 1,2-Diketone sind Zwischenprodukte der acylierenden reduktiven Dimerisierung der Säurechloride; sie liefern mit Li/Hg in Gegenwart von Säurechloriden Endioldiester. Trimethylsilylchlorid ist als Abfangreagens ungeeignet, da es potentialbedingt bevorzugt an der Li/Hg-Oberfläche reagiert. Tetrahydrofuran als Lösungsmittel kann unter dem Einfluß von Lewis-Säuren, die sich aus den Amalgamen bilden können (Li/Hg und Zn/Hg), in bekannter Weise durch Säurechloride zu $RC(O)O-[CH_2]_4-Cl$ ringöffnend acyliert werden.

Studies on the Occurrence of Hydrogen Transfer, 67¹⁾

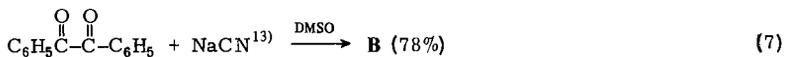
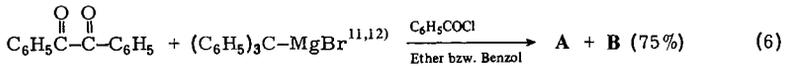
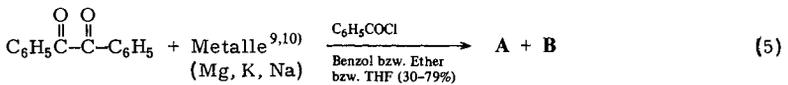
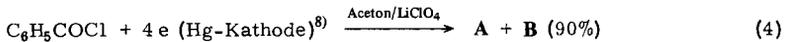
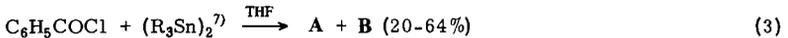
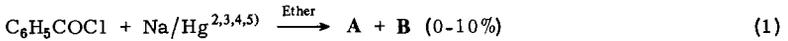
Enediol Diesters by Acylating Electroreductive Dimerization of Acyl Chlorides with Lithium Amalgam

Aromatic, aliphatic, and aromatic-aliphatic acyl chlorides (and anhydrides) are transformed by lithium amalgam (Li/Hg) to *cis*- and/or *trans*-enediol diesters **1** – **10** (acylating reductive dimerization), mostly in ca. 70% yields. The influence of the solvent on the reaction course is investigated. Starting from 2,2'-biphenyldicarbonyl dichloride, the phenanthrene **7** is formed; phthalide **8** is the reaction-product using phthaloyl dichloride as starting material. Diphenylphosphinyl chloride is reduced by Li/Hg to tetraphenyldiphosphane dioxide (**15**). A reaction mechanism for the acylating reductive dimerization is proposed on the basis of the half-wave potentials determined for 12 acyl chlorides and four 1,2-diketones. The latter are intermediates in the acylating reductive dimerization of the acyl chlorides. Enediol diesters are obtained starting from 1,2-diketones and Li/Hg in the presence of acyl chlorides. Trimethylsilyl chloride is unsuitable as a trap for the enediols; it is preferentially reduced at the Li/Hg interface. Tetrahydrofuran as solvent is transformed to $RC(O)O-[CH_2]_4-Cl$ by a known ring-opening acylation reaction in the presence of Lewis acids (LiCl or ZnCl₂) formed by the decomposition of Li/Hg and Zn/Hg.

Schon 1865, 1870 und 1883 haben *Brigel*²⁾, *Jena*³⁾ bzw. *Klinger*⁴⁾ die Umsetzung von Benzoylchlorid mit Natriumamalgam (Na/Hg) studiert. *Klinger* und *Standke*⁵⁾ erhielten 1891 mit 10% Ausbeute eine Verbindung, der sie die richtige Struktur des Stilbendioldibenzoats (**A** bzw. **B**) zuschrieben.



In der Folgezeit wurde ausgehend von Benzoylchlorid oder Benzil mit recht unterschiedlichen Reduktionsmitteln Stilbendioldibenzoat – häufig als *cis-trans*-Gemisch – erhalten. Beispiele (Ausbeuten in Klammern):



Auch aliphatische Säurechloride wurden wiederholt in die Untersuchungen einbezogen. Überraschenderweise liegen die bei der Umsetzung von aliphatischen Carbonsäurechloriden mit Natrium bzw. Natriumamalgam (Na/Hg)^{14,15,16} erhaltenen Ausbeuten an Endiolesteren höher als bei den aromatischen Carbonsäurechloriden. Abweichend vom üblichen Verhalten erhält man aus Pivaloylchlorid mit Natrium den Monopivalinsäureester des Hexamethylacetons (70%) und Hexamethyldiacetyl (15%)¹⁷. Höhere aliphatische Fettsäurechloride treten dagegen unter Mitwirkung von Natrium in Ausbeuten von 60–70% zu den entsprechenden Endioldiestern zusammen^{18,19}.

Im Zusammenhang mit unseren Reduktionsstudien haben wir im Laufe der letzten fünf Jahre verstärkt Alkaliamalgame, vor allem Lithiumamalgam (Li/Hg), in unsere Untersuchungen einbezogen^{20,21,22}.

Das Reduktionspotential der Alkali amalgame hängt ab²⁰⁾:

1. Von der Art des Reaktionsmediums, in welchem das zu reduzierende Substrat gelöst ist.

2. Von der Art des „Leitsalzes“, d. h. von der Art der anwesenden oder gebildeten anorganischen Salze.

3. Nur unwesentlich von der Konzentration des Alkalimetalls im Quecksilber.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß Alkali amalgame unter Beachtung der Befunde 1–3 innerhalb bestimmter Potentialgrenzen das gleiche leisten wie ein teurer Potentiostat. Hinzu kommt, daß Alkali amalgame (Li, Na, K), aber auch Barium- und Zinkamalgam, elektrochemisch in guten Ausbeuten hergestellt werden können²⁰⁾.

Zur Erkundung der besten Reaktionsbedingungen haben wir unter Ausschluß von Sauerstoff am Beispiel des Benzoylchlorids den Einfluß des Lösungsmittels auf den Verlauf der Reduktion mit Li/Hg untersucht (Tab. 1).

In Benzol, Ether, THF und Dioxan werden, wenn auch in deutlicher Zeitabhängigkeit, die besten Ausbeuten erhalten. Dabei scheinen diejenigen Lösungsmittel besonders günstig zu sein, die ein gutes Lösungsvermögen für die an der Grenzfläche von Li/Hg gebildeten Lithiumsalze besitzen. Als äußeres Kennzeichen für die komplexen Grenzflächenphänomene an der Oberfläche von Li/Hg dürfte einerseits die Verkürzung der Reaktionszeit und andererseits ein deutlich exothermer Effekt gelten, der bei den vier letzten Lösungsmitteln in Tab. 1 beobachtet wird.

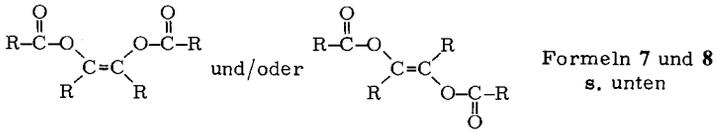
Zu diesen Grenzflächenphänomenen haben wir uns an anderer Stelle und am Beispiel anderer Substrate ausführlich geäußert²²⁾.

Tab. 1. Abhängigkeit der Ausbeute von *cis*-Stilbendiol-dibenzoat (**1**) bei der Reduktion von Benzoylchlorid mit Li-Amalgam in Abhängigkeit vom Lösungsmittel unter standardisierten Bedingungen

Lösungs- mittel	Temp. (°C)	Reakt.-Zeit (h)	Ausb. (%)
Benzol	25	ca. 12	72
Ether	25	ca. 12	74
THF	0	4	75
Essigester	0	5	49
Acetonitril	0	5	70
Dioxan	0	4	78

Alle weiteren Versuche mit präparativer Zielsetzung wurden in Ether oder THF durchgeführt. Über das Ergebnis der Umsetzung substituierter aromatischer und aromatisch-aliphatischer Carbonsäurechloride zu den Produkten **1–10** orientiert Tab. 2.

Die Beispiele **1–6** zeigen, daß elektroinaktive Substituenten den Reaktionsablauf zum Endiolat nicht stören. Auch sterische Effekte (Beispiel **6**) spielen keine entscheidende Rolle. Substituenten, die ein positiveres Reduktionspotential als die Carbonylchlorid-Gruppe haben, werden jedoch bevorzugt reduziert. (Diesen Nachteil kann man durch die Verwendung von Hexabutyldistannan vermeiden, das bei 4-Nitrobenzoylchlorid spezifisch an der Säurechlorid-Gruppe angreift und die Nitrogruppe intakt läßt.) Am Beispiel des Benzoessäureanhydrids, das sich bei nicht völliger Wasserfreiheit

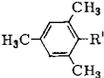
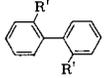


Formeln 7 und 8
s. unten

1-6, 9, 10

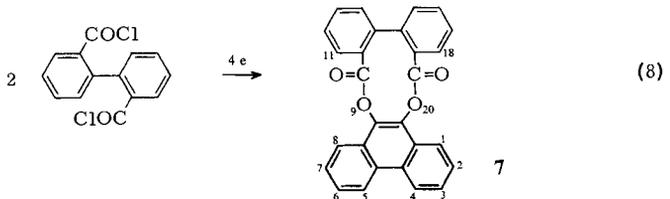
	R		R
1	C ₆ H ₅	5	4-BrC ₆ H ₄
2	4-CH ₃ C ₆ H ₄	6	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂
3	4-[CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)]C ₆ H ₄	9	C ₆ H ₅ CH=CH
4	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	10	(C ₆ H ₅) ₂ CH

Tab. 2. Acylierte Endiolate aus aromatischen und aromatisch-aliphatischen Carbonsäurechloriden

Versuch Nr.	Säurechlorid R' = COCl	Lösungsmittel (Temp., °C)	Produkt	% Ausb. cis und/oder trans
1	C ₆ H ₅ R'	Ether (0 bzw. 25)	1	70-80
2	4-CH ₃ C ₆ H ₄ R'	THF (0)	2	80
3	4-[CH ₃ (CH ₂) ₂ CH(CH ₃)]C ₆ H ₄ R'	Ether (0)	3	70
4	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ R'	THF (0)	4	77
5	4-BrC ₆ H ₄ R'	Ether (0)	5	70
6		Ether (25)	6	73
7		THF (0)	7	70-85
8	1,2-C ₆ H ₄ R' ₂	THF (0)	8	30-50
9	C ₆ H ₅ CH=CHR'	Ether (25)	9	5-10
10	(C ₆ H ₅) ₂ CHR'	Ether (25)	10	60-75

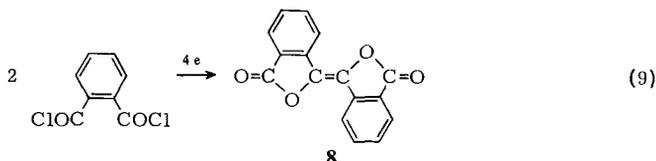
der Lösungsmittel aus Benzoylchlorid bilden kann, wurde gezeigt, daß auch Carbonsäureanhydride durch Li/Hg in die Endiolester **A** und **B** übergeführt werden können.

Überraschend ist das Verhalten von 2,2'-Diphensäuredichlorid, das entgegen der Erwartung keine oligomeren Endiolate, sondern in hohen Ausbeuten 9,10-Phenanthreniol als Diester **7** der Diphensäure mit einem zehngliedrigen Dilactonring bildet.



Die hohen Ausbeuten von **7** sprechen dafür, daß die entscheidenden Schritte der Umsetzung nicht in der Lösung, sondern im adsorbierten Zustand an der Grenzfläche des Li/Hg ablaufen.

Die Umsetzung von Phthaloyldichlorid mit Li/Hg verläuft insofern normal, als sich primär das Endiolat bildet, das mit der zweiten Säurechloridgruppe unter Lactonringbildung zum Phthalid **8** reagiert.

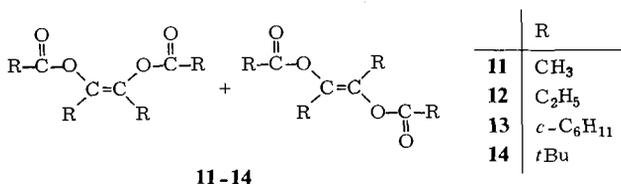


Cinnamoylchlorid (Versuch 9) liefert nur noch 5–10% des roten Endiolesters **9**. Offenbar wird auch die Doppelbindung von der Reduktion erfaßt (Hydrodimerisierung?). Analoge Versuche mit Crotonoylchlorid und 2-Furancarboxylchlorid lieferten bisher nur harzartige Verbindungen unbekannter Struktur.

Die Reduktion von aliphatischen Carbonsäurechloriden mit aromatischen Resten wurde in zwei Fällen untersucht: Während Phenylacetylchlorid nur ein rotes Produktgemisch liefert, auf dessen Trennung verzichtet wurde, liefert Diphenylacetylchlorid den erwarteten Endioldiester **10** in Ausbeuten von 60–75%.

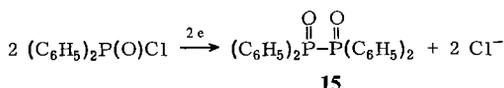
Acylierende reduktive Dimerisierung aliphatischer Säurechloride

Die Säurechloride der Essigsäure (**60**), Propionsäure (**60–70**), Cyclohexancarbonsäure (**81**) und Pivalinsäure (**60**) liefern mit Li/Hg in Ether bei 25–35°C in den in den Klammern angegebenen Ausbeuten nach längerer Reaktionszeit *cis-trans*-Gemische der Endiolester **11–14**. Das Beispiel des Pivaloylchlorids lehrt erneut, daß sterische Faktoren eine nur untergeordnete Rolle spielen und keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage der Reduktionspotentiale ausüben. Mit einem Reduktionspotential von ca. –2.3 V (vs. SCE) liegen die aliphatischen Säurechloride hart an der Grenze der Reduktionsfähigkeit mit Li/Hg, das ein Reduktionspotential von –2.4 V (vs. SCE, THF bzw. DMF)²⁰⁾ besitzt.



Reduktive Dimerisierung von Diphenylphosphinylchlorid

Aus Diphenylphosphinylchlorid entsteht mit Li/Hg in Ether in Ausbeuten von 40–60% Tetraphenyldiphosphandioxid (**15**)²³⁾.



Halbstufenpotentiale einiger Carbonsäurechloride und einiger 1,2-Diketone

Entscheidend für den Verlauf jeder elektrochemischen Reaktion ist die Lage der Potentiale. Zum besseren Verständnis des Reaktionsverlaufes der acylierenden reduktiven Dimerisierung haben wir deshalb die Halbstufenpotentiale der Säurechloride als Ausgangskomponenten und die der 1,2-Diketone als Zwischenprodukte bestimmt.

Meßbedingungen: Jeweils 1 mmol des jeweiligen Säurechlorids wurde in 20 ml einer 0.1 M Lösung von Tetrabutylammoniumbromid in Aceton polarographiert.

Folgende $E_{1/2}$ -Werte (V, vs. SCE) wurden erhalten:

Phthaloyldichlorid: -0.83 ; 4-Brombenzoylchlorid: -1.19 ; 4-Chlorbenzoylchlorid: -1.26 ; Benzoylchlorid: -1.35 ; 4-Methylbenzoylchlorid: -1.41 ; 4-Methoxybenzoylchlorid: -1.58 ; 2,2'-Diphensäuredichlorid: $-1.58/-1.93$; 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid: -1.78 ; Diphenylacetylchlorid: -2.10 ; Acetylchlorid: -2.31 ; Cyclohexan-carbonylchlorid: -2.34 ; Pivaloylchlorid: -2.36 . (Trimethylsilylchlorid: -1.45 ; Diphenylphosphinylchlorid: -1.86).

Für die 1,2-Diketone wurden folgende $E_{1/2}$ -Werte (V, vs. SCE) bestimmt (Meßbedingungen wie oben, jedoch mit Tetrabutylammoniumperchlorat):

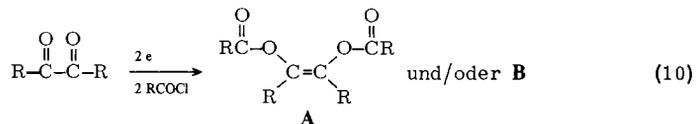
9,10-Phenanthrenchinon: $-0.59/-1.30$; Benzil: -1.11 ; 4,4'-Dimethoxybenzil: -1.28 ; Dodecahydrobenzil: -1.39 .

Reaktionsmechanismus

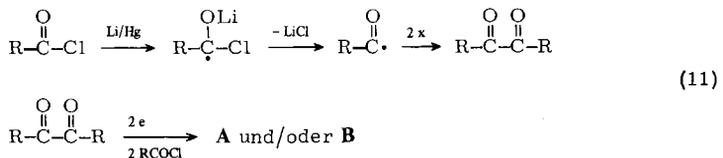
Für das Verständnis des Reaktionsablaufes ist wichtig:

1. Bei der Einwirkung von Li/Hg auf Benzoylchlorid und 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid können die entsprechenden 1,2-Diketone (Benzil bzw. Mesitil) als Zwischenprodukte isoliert werden. Auch aus Diphensäuredichlorid und Pivaloylchlorid konnten die entsprechenden 1,2-Diketone in noch leicht verunreinigter Form abgefangen werden.

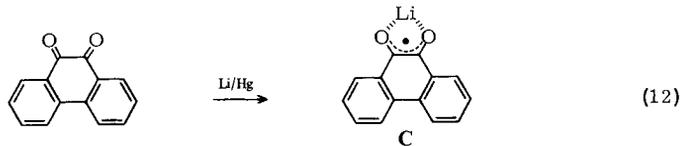
2. Bei der reduktiven Acylierung der 1,2-Diketone mit Li/Hg in Gegenwart des entsprechenden Carbonsäurechlorids entstehen in hohen Ausbeuten die Endiolester **A** und **B**.



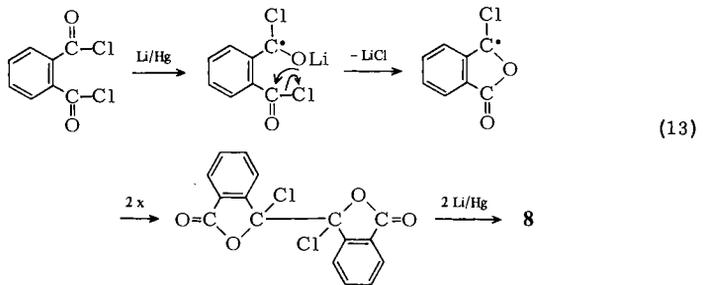
Folgender Reaktionsmechanismus bietet sich an:



Analog reagiert auch 2,2'-Diphensäuredichlorid, wobei vom 9,10-Phenanthrenchinon ausgehend die Stufe des tiefblauen Radikalanions **C** erkennbar wird, das nach Aufnahme eines zweiten Elektrons zum Diester **7** reagiert.



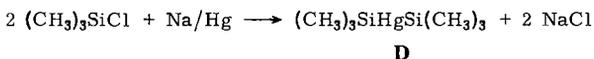
Die reduktive Dimerisierung von Phthaloyldichlorid dürfte über die in (13) formulierten Stufen verlaufen.



Weitere Abfangversuche der Endiolate

Es sollte geprüft werden, ob das nach Aufnahme von zwei Elektronen aus dem 1,2-Diketon entstehende Endiolat mit anderen Reaktionspartnern abgefangen werden kann.

Das von *Rühlmann*²⁴⁾ bei der Acyloinsynthese erfolgreich als Abfangreagens eingesetzte Chlortrimethylsilan versagte in unserem System, da es auf Grund seines relativ positiven Halbstufenpotentials (vgl. Zusammenstellung der Halbstufenpotentiale) mit Li/Hg zu **D** reagiert. Nach *Wiberg*²⁵⁾ entsteht aus Chlortrimethylsilan und Natriumamalgam (Na/Hg) die Quecksilbersiliciumverbindung **D**.



Abfangversuche mit Acetylchlorid mit seinem im Vergleich zu Benzoylchlorid um ca. 1000 mV negativeren Potential waren dagegen erfolgreich. Die Umsetzung von Benzil mit 2 Äquivalenten Li/Hg führt zu einer gelbroten Lösung, die mit Acetylchlorid das Diacetat des Stilbendiols mit 83% Ausbeute liefert. Auch bei umgekehrter Arbeitsweise, d. h. Zugabe von Benzil zu einem Gemisch aus Li/Hg-THF und Acetylchlorid, entsteht diese Verbindung in 59proz. Ausbeute.

Läßt man Li/Hg in üblicher Weise auf das 1:1-Gemisch aus Benzoylchlorid und Acetylchlorid einwirken, so entsteht relativ viel Stilbendioldibenzoat (ca. 20%) neben wenig des Acetats und öligen Anteilen.

Verwendet man Acetylchlorid (20 ml) als Lösungsmittel, das nur langsam mit Li/Hg reagiert, und fügt eine Lösung von Benzoylchlorid, gelöst in 20 ml THF, hinzu, dann erhält man bei der Aufarbeitung ein öliges Gemisch von Reaktionsprodukten, aus welchem nur wenig Stilbendioldibenzoat und Stilbendioldiacetat herausgearbeitet werden konnten. Durch fraktionierte Destillation konnte das Öl in 4-Chlorbutylbenzoat

Quecksilber abgetrennte Reaktionslösung wird eingedampft, durch Zugabe von ca. 5 ml Ethanol wird LiCl ausgefällt und das Filtrat wie oben angegeben aufgearbeitet. Ausb. 75% *cis*-1.

Umsetzungen in *Essigester*, *Acetonitril* und *Dioxan* als Lösungsmittel verlaufen analog. Tab. 1 unterrichtet über die Ausbeuten.

Acylierende reduktive Dimerisierung von Benzoesäureanhydrid: Unter Argon läßt man zu 20 g Li/Hg (147 mg, 21 mmol Li) unter Rühren in ca. 60 min eine Lösung von 4.52 g (20 mmol) Benzoesäureanhydrid in 50 ml THF tropfen. Es bildet sich eine klare, gelbgrüne Lösung, aus der Lithiumbenzoat als farbloser Niederschlag ausfällt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 1.41 g (67%) Stilbendioldibenzoat (1). Schmp. 154–157°C.

Acylierende reduktive Dimerisierung anderer Carbonsäurechloride: Bei gleicher Arbeitsweise, wie oben beschrieben, werden die in Tab. 2 sowie die im Abschnitt „Acylierende reduktive Dimerisierung aliphatischer Säurechloride“ angegebenen Ausbeuten erhalten.

[1,2-Bis(4-methylphenyl)-1,2-ethendiy]-bis(4-methylbenzoat) (2): Schmp. 161°C (Ethanol), vermutlich das *cis*-Isomere. Im DC des Rohprodukts (Schmp. 148–154°C, Kieselgelplatte, Benzol) erscheinen zwei Flecken, $R_F = 0.65$ und 0.60. – IR (KBr): 3025, 2920, 2860, 1730 (Esterbande), 1600, 1500, 1450, 1400, 1370, 1265, 1240, 1210, 1175, 1120, 1100, 1080, 1050, 1020, 900, 820, 745, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Aliphat. H $\delta = 2.3$ (m, 12H); aromat. H 6.9–8.1 (m, 16H). – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 476 (M^+ , 53), 119 (100), 91 (34).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_4$ (476.6) Ber. C 80.65 H 5.92 Gef. C 80.48 H 6.28

{1,2-Bis[4-(1-methylbutyl)phenyl]-1,2-ethendiy}-bis[4-(1-methylbutyl)benzoat] (3): Schmp. 83°C (Ethanol), vermutlich das *cis*-Isomere. – IR (KBr): 3030, 2960, 2920, 2870, 1730 (Esterbande), 1600, 1450, 1410, 1375, 1270, 1240, 1180, 1085, 1055, 1015, 835, 775, 700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): Aliphat. H $\delta = 0.8$ –1.8 (m, 44H), aromat. H 7–7.7 (m, 16H).

$\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{O}_4$ (701.0) Ber. C 82.24 H 8.62 Gef. C 82.50 H 8.76

[1,2-Bis(4-methoxyphenyl)-1,2-ethendiy]-bis(4-methoxybenzoat) (4): Schmp. 187°C (THF/Ether), vermutlich das *cis*-Isomere. Im DC des Rohproduktes (Kieselgelplatte, Benzol) erscheinen zwei Flecken, $R_F = 0.40$ und 0.31. – IR (KBr): 3000, 2950, 2920, 2840, 1730 (Esterbande), 1600, 1570, 1505, 1455, 1435, 1415, 1310, 1300, 1270–1240, 1170, 1085, 1055, 1025, 1010, 850, 840, 765, 700 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Aliphat. H $\delta = 3.8$ (m, 12H), aromat. H 6.6–8.2 (m, 16H). – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 540 (M^+ , 26), 135 (100), 107 (40), 92 (20).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (540.6) Ber. C 71.10 H 5.22 Gef. C 71.32 H 5.11

[1,2-Bis(4-bromphenyl)-1,2-ethendiy]-bis(4-brombenzoat) (5): Schmp. 214°C (Ethanol/Ether), vermutlich das *cis*-Isomere mit $R_F = 0.52$; R_F der zweiten Verbindung 0.45 (Kieselgelplatte, Benzol). – IR (KBr): 3070, 1740 (Esterbande), 1585, 1480, 1395, 1270, 1250, 1230, 1175, 1085, 1070, 1055, 1010, 900, 855, 830, 815, 750, 680 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Aromat. H $\delta = 7.1$ –8.0 (m, 16H). – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 736 (M^+ , 6), 184 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{Br}_4\text{O}_4$ (736.1) Ber. C 45.69 H 2.19 Gef. C 45.95 H 2.19

[1,2-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,2-ethendiy]-bis(2,4,6-trimethylbenzoat) (6): Ausgehend von 14.2 g Li/Hg [105 mg Li (15 mmol)] und 2.74 g (15 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid in 30 ml absol. Ether erhält man nach üblicher Behandlung und Aufarbeitung nach Eindampfen der organischen Phase 2.0 g eines gelben Öls, aus dem mit Ether oder Pentan 1.62 g (73%) 6 abgetrennt werden können. Schmp. 236–239°C. Die gelbe Mutterlauge enthält ca. 70 mg an Mesitol, das an einer Kieselgel-60-Säule mit Benzol/Cyclohexan (1 : 1) als Elutionsmittel abgetrennt werden kann. Ein zweiter Ansatz in THF führt praktisch zum gleichen Ergebnis. – IR (KBr): 3020, 3000, 2950, 2920, 2850, 1740 (Esterbande), 1605, 1450, 1380, 1235, 1215, 1155, 1050, 1040, 855 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$:

NMR: Aliph. H δ = 1.9–2.5 (m, 36H), arom. H 6.7–7.4 (m, 8H). – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 588 (M^+ , 68), 147 (100), 119 (22).

$C_{40}H_{44}O_4$ (588.8) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.70 H 7.80

Mesitil: Schmp. 110 °C. – IR (KBr): 3000, 2950, 2920, 2860, 1690 (C=O), 1600, 1450, 1380, 1300, 1205, 1140, 1060, 1040, 860, 820, 710, 610 cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 294 (M^+ , 6), 147 (100), 119 (35), 91 (20).

Dibenzol[f,h]phenanthro[9,10-b][1,4]dioxecin-10,19-dion (7): Zu 22.5 g Li/Hg [\approx 168 mg Li (24 mmol)] läßt man unter Eiskühlung innerhalb von 30–40 min eine Lösung von 3.35 g (12 mmol) 2,2'-Diphensäuredichlorid in 30 ml absol. THF tropfen. Die zu Anfang blaugrüne Lösung schlägt gegen Ende nach gelb um. Man rührt 3 h bei Raumtemp., erhitzt 15 min unter Rückfluß und arbeitet wie üblich auf. Ausb. 1.7 g (68%), Schmp. 229–234 °C (Aceton/Ethanol). – IR (KBr): 3060, 3020, 1745 (breite Esterbande), 1620, 1600, 1560, 1495, 1480, 1450, 1330, 1270, 1255, 1235, 1160, 1110, 1085, 1070, 1045, 1000, 935, 755, 730, 695 cm^{-1} . – 1H -NMR: Arom. H δ = 7.2–7.9. – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 416 (M^+ , 7), 224 (17), 180 (100), 152 (49).

$C_{28}H_{16}O_4$ (416.4) Ber. C 80.76 H 3.87 Gef. C 80.73 H 3.93

1,1'(3H,3'H)-Biisobenzofuranyliden-3,3'-dion (8): Analog zu **7** läßt man 28.5 g Li/Hg [210 mg Li (30 mmol)] mit 3.05 g (15 mmol) Phthaloyldichlorid in 30 ml THF reagieren. Die zunächst gelbe, dann tiefrote Reaktionslösung wird wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 0.74 g (37%), Schmp. 335 °C (Benzol/Acetonitril). – IR (KBr): 3070, 1775 (Lactonring), 1605, 1590, 1470, 1340, 1270, 1200, 1190, 1140, 1020, 1010, 890, 760, 690 cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 264 (M^+ , 100), 208 (37), 180 (43), 152 (44), 104 (30), 76 (70).

$C_{16}H_8O_4$ (264.2) Ber. C 72.73 H 3.05 Gef. C 72.68 H 3.07

[1,2-Distyryl-1,2-ethendiyl]dicinnamat (9): 14.2 g Li/Hg [105 mg Li (15 mmol)] und 2.5 g (15 mmol) Cinnamoylchlorid, gelöst in 30 ml absol. Ether, werden 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionslösung wird zunächst gelb, dann leuchtend rot. Beim Eindampfen der organischen Phase erhält man 1.9 g eines roten Öls, das in Benzol gelöst zweimal über eine Kieselgel-60-Säule (Länge 60 cm, \varnothing 3 cm) mit Benzol eluiert wird. Ausb. 200 mg (10%) einer leuchtend roten, noch nicht völlig reinen Verbindung. – IR (KBr): 3040, 2910, 1750–1715 (2 Esterbanden, *cis/trans*?), 1620, 1480, 1440, 1375, 1280, 1250, 1200, 1140, 1110, 980, 960, 770, 755, 610 cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 524 (M^+ , 2), 522 (20), 392 (20), 131 (100), 103 (43).

[1,2-Dibenzhydryl-1,2-ethendiyl]-bis(diphenylacetat) (10): Reaktanten: 9.0 g Li/Hg [70 mg Li (10 mmol)], 2.31 g (10 mmol) Diphenylacetylchlorid in 30 ml absol. Ether. Nach 16 h Rühren bei Raumtemp. wird 1 h zum Rückfluß erhitzt und die klare gelbe Etherlösung wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 1.32 g (68%), Schmp. 125 °C (*n*-Pentan). Nach DC einheitlich (R_F = 0.41, Kieselgelplatte, Benzol/Cyclohexan 1:1). – IR (KBr): 3060, 3030, 2920, 1705 (Esterbande), 1600, 1490, 1450, 1080, 1060, 1030, 1000, 740, 730, 700 cm^{-1} . – 1H -NMR: δ = 7.4 (m, 40H); 5.38 (d, 4H). – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 780 (M^+ , 9), 392 (17), 167 (100).

Acylierende reduktive Dimerisierung aliphatischer Carbonsäurechloride

*[1,2-Dimethyl-1,2-ethendiyl]-diacetat (11)*³⁶: Ausgehend von 48 g Li/Hg [350 mg Li (50 mmol)] und 3.93 g (50 mmol) Acetylchlorid in 30 ml absol. Ether erhält man bei der üblichen Arbeitsweise 1.8 g (84%) eines farblosen Öls, das im Kugelrohr fraktioniert destilliert wird. Sdp. 100–110 °C/20 Torr.

*[1,2-Diethyl-1,2-ethendiyl]-dipropionat (12)*³⁷: Analog zu **11** erhält man mit Propionylchlorid 61% gaschromatographisch reines **12** (Säule SE 30, Temp. 150 °C). Sdp. 150 °C/30 Torr. – IR (KBr): 2980, 2940, 2880, 1740–1710 (breite Esterbande), 1460, 1420, 1380, 1350, 1270, 1175,

1145, 1080, 1065, 1000, 905, 810 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: CH_2 δ = 2.2–3.0 (m, 8H), CH_3 0.7–1.5 (m, 12H). – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 228 (M^+ , 9), 116 (100), 57 (91).

[1,2-Dicyclohexyl-1,2-ethendiyl]-bis(cyclohexancarboxylat) (**13**): Unter Einhaltung der üblichen Arbeitsweise erhält man 81% **13**, Schmp. 171 °C (Ethanol). – IR (KBr): 2900, 2840, 1745 (Esterbande), 1455, 1365, 1300, 1285, 1235, 1160, 1145, 1135, 1110, 1075, 1050, 1030, 1020, 990, 970, 925, 910, 890, 870, 845, 785, 770, 690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: Aliph. H δ = 1.0–2.0 (m, 44H). – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 444 (M^+ , 5), 224 (67), 111 (36), 83 (100).

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_4$ (444.6) Ber. C 75.63 H 9.97 Gef. C 75.46 H 9.59

[1,2-Di-*tert*-butyl-1,2-ethendiyl]-dipivalat (**14**): Analog wird **14** aus Pivaloylchlorid erhalten, Ausb. 60%, farblose Kristalle, Schmp. 117 °C (Ethanol). Die Mutterlauge enthält noch Pivalil. – IR (KBr): 3000, 2960, 2920, 2870, 1725 (Esterbande), 1470, 1455, 1385, 1355, 1265, 1235, 1200, 1115, 1080, 1030, 930, 910, 870, 770, 750 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.36 (CH_3)₃CCO (s, 18H), 1.17 (CH_3)₃CC (s, 18H). – MS (70 eV): m/e (relative Intensität) = 340 (M^+ , 84), 256 (11), 239 (10), 172 (33), 85 (98), 57 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4$ (340.5) Ber. C 70.55 H 10.65 Gef. C 70.66 H 10.63

Tetraphenyldiphosphandioxid (**15**): Zu 14.2 g Li/Hg [105 mg Li (15 mmol)] unter 10 ml THF wird bei Raumtemp. eine Lösung von 3.55 g (15 mmol) Diphenylphosphinylchlorid in 30 ml THF getropft. Es scheidet sich bald ein voluminöser farbloser Niederschlag ab, der auch beim Rückflußkochen (15 min) nicht verschwindet. Man setzt 50 ml Benzol zu und schüttelt mit 15 ml wäßriger NaHCO_3 -Lösung aus. Beim Eindampfen der organischen Phase fällt **15** aus. Ausb. 1.48 g (49%), Schmp. 165 °C (Lit.²³) 167 °C).

Aus der wäßrigen Phase können nach Ansäuern mit konz. Salzsäure 2.3 g (70%) Diphenylphosphinsäure isoliert werden, Schmp. 182–188 °C (Lit.²³) 195 °C).

Reduktive Acetylierung

A: Von Benzil zu Stilbendioldiacetat (**1**)

B: Von Phenanthrenchinon zu 9,10-Phenanthrendioldiacetat

A: 1.05 g (5.0 mmol) Benzil werden mit 8.6 g Li/Hg [70 mg Li (10 mmol)] in 30 ml THF, zuletzt unter Rückfluß, reduziert. Zur gelbroten Reaktionslösung gibt man bei 0 °C langsam eine Lösung von 0.80 g (10 mmol) Acetylchlorid in 20 ml THF. Die blaß gelbgrüne Reaktionslösung wird wie üblich aufgearbeitet. Man erhält 1.23 g (83%) Stilbendioldiacetat. Aus Ethanol scheidet sich das *trans*-Isomere rein ab, Schmp. 115 °C.

B: 1.0 g (4.8 mmol) 9,10-Phenanthrenchinon liefert bei der Reduktion mit 70 mg (10 mmol) Li in 8.6 g Li/Hg in THF eine tief blaugrüne Lösung, die beim Kochen unter Rückfluß nach grün aufhellt und nach Zugabe von 0.78 g (10 mmol) Acetylchlorid farblos wird. Ausb. 82% 9,10-Phenanthrendioldiacetat.

¹) 66. Mittel.: L. Horner und R.-E. Schmitt, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1332 (1982).

²) G. Brigel, Liebigs Ann. Chem. **135**, 172 (1865).

³) A. Jena, Liebigs Ann. Chem. **155**, 104 (1870).

⁴) H. Klinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 995 (1883).

⁵) H. Klinger und O. Standke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 1264 (1891).

⁶) N. L. Bauld, Tetrahedron Lett. **1963**, 1841.

⁷) S. Hideaki, S. Yoshiro und N. Masatake, Yakugaku Zasshi **90**, 59 (1970) [Chem. Abstr. **72**, 90593 j (1970)].

⁸) A. Guirado, F. Barba, C. Manzanera und M. D. Velasco, J. Org. Chem. **47**, 142 (1982).

⁹) H. Staudinger und A. Binkert, Helv. Chim. Acta **5**, 703 (1922).

¹⁰) N. L. Bauld, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4345 (1962).

¹¹) M. Gomberg und W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. **49**, 2590 (1927).

¹²) W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. **53**, 2758 (1931).

- 13) J. C. Trisler und J. L. Frye, *J. Org. Chem.* **30**, 306 (1965).
- 14) J. W. Brühl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **12**, 315 (1879).
- 15) A. Klinger und L. Schmitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **24**, 1271 (1891).
- 16) A. Basse und H. Klinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 1217 (1898).
- 17) V. I. Egorova, *J. Russ. Phys.-Chem. Soc.* **60**, 1199 (1928) [*Chem. Abstr.* **23**, 2935 (1929)].
- 18) A. W. Ralston und W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 1019 (1939).
- 19) N. O. V. Sonntag, *Chem. Rev.* **52**, 237 (1953).
- 20) L. Horner und R.-E. Schmitt, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1163 (1982).
- 21) L. Horner und R.-E. Schmitt, *Phosphorus Sulfur* **13**, 301 (1982).
- 22) L. Horner und R.-E. Schmitt, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, im Druck.
- 23) K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.* **92**, 1397 (1959).
- 24) K. Rühlmann und S. Poredda, *J. Prakt. Chem.* **12**, 18 (Nov. 1960); K. Rühlmann, *Synthesis* **1971**, 236.
- 25) E. Wiberg, O. Stecher, H.-J. Andraschek, L. Kreuzbichler und E. Staude, *Angew. Chem.* **75**, 516 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 507 (1963).
- 26) J. B. Cloke und F. J. Pilgrim, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2667 (1939).
- 27) H. Meyer, *Monatsh. Chem.* **22**, 425 (1901).
- 28) H. Meyer, *Monatsh. Chem.* **22**, 779 (1901).
- 29) D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2152 (1952).
- 30) R. P. Barnes, *Org. Synth.* **21**, 77 (1941).
- 31) F. Klingemann, *Liebigs Ann. Chem.* **275**, 84 (1893).
- 32) C. Graebe und Ch. Austin, *Liebigs Ann. Chem.* **247**, 268 (1888).
- 33) M. M. G. Darzens und H. Rost, *C. R. Acad. Sci.* **153**, 773 (1911).
- 34) H. Meyer, *Monatsh. Chem.* **27**, 36 (1906).
- 35) E. Baum, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **37**, 2951 (1904).
- 36) M. S. Kharash, E. S. Sternfeld und F. R. Mayo, *J. Org. Chem.* **5**, 362 (1940).
- 37) F. Anderlini, *Gazz. Chim. Ital.* **25** II, 48, 129 (1918); G. Theilig, *Chem. Ber.* **86**, 96, 106 (1953).

[252/82]