

Studien zum Vorgang der Wasserstoffübertragung, 68¹⁾

Die reduktive Überführung aromatischer Säurechloride in Diarylacetylene mit Lithiumamalgam in einer Eintopfreaktion

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

Endioldiester **A**, die durch „Acylierende reduktive Dimerisierung“ mit Lithiumamalgam (Li/Hg) nach (1) zugänglich sind, werden mit zwei weiteren Reduktionsäquivalenten nach (2) durch „Reduktive Eliminierung“ in Acetylen-derivate übergeführt. Hierbei hat sich präparativ das Eintopfverfahren in der Zweistufenarbeitsweise bewährt. Auch mit Natriumamalgam (Na/Hg) und Kaliumamalgam (K/Hg) gelingt die reduktive Eliminierung nach (2) sowohl von *cis*- als auch von *trans*-Endioldiestern zu Acetylenverbindungen mit guten Ausbeuten. Voraussetzung für den erfolgreichen Ablauf der Reaktion (2) ist die direkte Verknüpfung von zwei Aromaten mit der C=C-Doppelbindung in den Endioldiestern. Endioldiester mit aliphatischen Resten an der Doppelbindung sind potentialbedingt gegenüber Li/Hg stabil. Es wird ein Reaktionsmechanismus vorgestellt, der sich an der Lage der Halbstufenpotentiale der an den Reaktionen (1) und (2) beteiligten Partner orientiert.

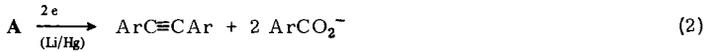
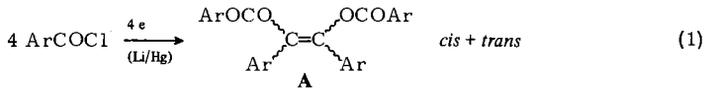
Studies on the Occurrence of Hydrogen Transfer, 68¹⁾

The Reductive Conversion of Aromatic Acyl Chlorides into Diarylacetylenes with Lithium Amalgam in a One-Pot Technique

Enediol diesters **A** obtained according to equation (1) by “acylating reductive dimerization” with lithium amalgam (Li/Hg) are transformed into acetylene derivatives by “reductive elimination” according to equation (2) using two more reduction equivalents. Preparatively, the “one pot technique” using the two step procedure is advantageous. *cis*- and *trans*-enediol diesters can also be reduced in good yields to acetylene derivatives by “reductive elimination” with sodium amalgam (Na/Hg) or potassium amalgam (K/Hg) according to equation (2). An important condition for a successful reaction (2) is the direct linkage of two aromatic ligands to the C=C double bond. Enediol diesters with aliphatic ligands at the C=C double bond are stable to Li/Hg because of the potential involved. A reaction mechanism is presented in accordance with the half-wave potentials of all compounds participating in the reactions (1) and (2).

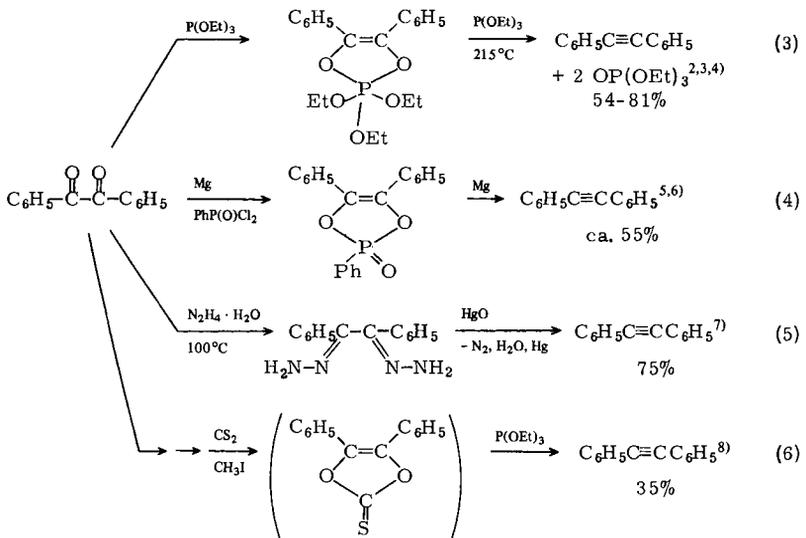
In der 67. Mitteilung dieser Reihe¹⁾ haben wir über die „Acylierende elektroreduktive Dimerisierung“ von Carbonsäurechloriden mit Lithiumamalgam (Li/Hg) nach (1) zu Endioldiestern berichtet, eine Umsetzung, die als Eintopfreaktion in Ausbeuten bis zu 70% abläuft.

Wir haben nun gefunden, daß Endioldiester vom Typ **A** durch Einwirkung von zwei weiteren Elektronenäquivalenten Li/Hg unter Abspaltung von ArCO_2Li nach (2) in Diarylacetylene umgewandelt werden.



Die Umsetzungen (1) und (2) können mit Vorteil nacheinander (im Zweistufenverfahren) als Eintopfreaktion durchgeführt werden.

Wie bereits beschrieben¹⁾, erhält man Verbindungen vom Typ **A** auch aus den 1,2-Diaryldiketonen durch reduktive Acylierung mit Li/Hg. Auf diesem Umweg, gefolgt von einer zweiten Einwirkung von Li/Hg, können demnach aromatisch substituierte 1,2-Diketone desoxygenierend in die entsprechenden Acetylenverbindungen übergeführt werden. In diesem Zusammenhang sei an einige Reaktionswege erinnert, die meist über mehrere Reaktionsstufen hinweg die Umwandlung von aromatischen 1,2-Diketonen, z. B. von Benzil, in die entsprechenden Diarylacetylene erlauben (Gln. 3–6).



Die Bis-Hydrizonmethode (5) hat sich auch zur Einführung der Acetylenbindung im aliphatischen und cycloaliphatischen Bereich bewährt. Die übrigen, über eliminierende Desoxygenierung verlaufenden Verfahren unter Einschluß der eigenen Li/Hg-Methode führen nur dann zu Acetylenverbindungen, wenn die Eliminierung durch flankierende aromatische Reste an der Doppelbindung unterstützt wird. Die direkte Überführung aromatischer Carbonsäuren in Acetylenverbindungen über ihre Chloride durch acylierende reduktive Dimerisierung, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung der Endiolster im Sinne der Reaktionsfolge (1) und (2), gelingt aber nach unserer Kenntnis nur mit Li/Hg.

Zur Auslotung der Anwendungsgrenzen unserer Direktmethode haben wir den Einfluß folgender Faktoren studiert:

1. Menge an Li/Hg und Art der Zugabe (einstufig, zweistufig).
2. Verhalten anderer Alkaliamalgame (Na/Hg; K/Hg).
3. Variation der Abgangsgruppe in den Endioleestern.
4. Konfiguration der Endiolester (*cis-trans*) als Zwischenprodukte.

Einfluß der Menge an Li/Hg und der Art der Zugabe auf den Reaktionsverlauf

Bei Anwendung von einem Reduktionsäquivalent Li/Hg pro Säurechlorid erhält man nach (1) Endiolester; mit 1,5-Reduktionsäquivalenten bilden sich aus aromatischen Carbonsäurechloriden nach (1) und (2) Diarylacetylene in Ausbeuten von 30–40%.

Beispiele: Läßt man je 20 mmol der nachgenannten Säurechloride in THF mit einer Menge an Li/Hg reagieren, die 31 mmol Li entspricht, so erhält man aus Benzoylchlorid 39% Tolan, aus 4-Methylbenzoylchlorid 31% 4,4'-Dimethyltolan und aus 4-Methoxybenzoylchlorid 34% 4,4'-Dimethoxytolan.

Arbeitet man jedoch im Zweistufenverfahren, d. h. überführt man nach (1) zunächst das Säurechlorid mit Li/Hg in den Endiolester und fügt dann im gleichen Kolben nochmals die gleiche Menge an Li/Hg zu (Reaktion (2)), dann erhält man die entsprechenden Acetylenverbindungen in Ausbeuten von 40–60% (Tab. 1).

Tab. 1. Reduktive Überführung aromatischer Säurechloride (30 mmol) mit Li/Hg (1. Stufe 31 mmol Li; 2. Stufe 31 mmol Li) in 60 ml Ether im Zweistufenverfahren in Acetylenverbindungen

Carbonsäurechlorid R = COCl	Acetylen	Ausb. %	Carbonsäure Ausb. %
C ₆ H ₅ R	C ₆ H ₅ -C≡C-C ₆ H ₅	51	80
4-CH ₃ C ₆ H ₄ R	4,4'-CH ₃ C ₆ H ₄ -C≡C-C ₆ H ₄ CH ₃	61	95
4-CH ₃ OC ₆ H ₄ R*)	4,4'-CH ₃ OC ₆ H ₄ -C≡C-C ₆ H ₄ OCH ₃	50	83
4-ClC ₆ H ₄ R	4,4'-ClC ₆ H ₄ -C≡C-C ₆ H ₄ Cl	44	91

*) Ether/THF (1:1).

Andere Alkaliamalgame als Reduktionsmittel

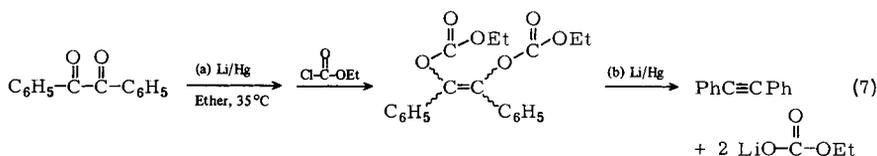
Kürzlich haben wir die Potentiale der Alkaliamalgame in DMF bestimmt⁹⁾: Na/Hg: -2.15 V; K/Hg: -2.20 V und Li/Hg: -2.36 V (vs. SCE). Setzt man je 20 mmol Benzoylchlorid in Ether/THF im Zweistufenverfahren um (jeweils 21 + 21 mmol M in M/Hg), so erhält man mit Li/Hg 51% (77%); mit Na/Hg 50% (84%) und mit K/Hg 53% (91%) Tolan sowie die in Klammern angegebene Menge an Benzoesäure. Es empfiehlt sich, die 1. Stufe (Reaktion (1)) in Ether durchzuführen und vor Durchführung der Reaktion (2) das gleiche Volumen THF zuzusetzen.

Läßt man in einer Versuchsreihe auf jeweils 5.95 mmol *cis*-Stilbendiol-dibenzoat Li/Hg, Na/Hg und K/Hg im Überschuß (entsprechend 26 mmol des jeweiligen Alkali-metalls) in 60 ml THF einwirken, so erhält man in der oben angegebenen Reihenfolge 70% (92%), 85% (95%) und 79% (100%) an Tolan und Benzoesäure (Werte in Klammern).

Auf eine Interpretation der unterschiedlichen Tolanausbeuten muß beim derzeitigen Kenntnisstand verzichtet werden.

Variation der Abgangsgruppe in den Endioleestern

Zur Klärung dieser Frage haben wir ausgehend von Benzil (je 12 mmol) nach (7) durch reduktive Acylierung eine Reihe von Stilbendioleestern hergestellt, die durch Einwirkung von Li/Hg in Tolan übergeführt wurden.



In beiden Stufen (a) und (b) wurden 25 mmol Li (in Li/Hg) eingesetzt. Die Acylierungsmittel wurden in den in runden Klammern stehenden Mengen eingesetzt; Ausbeuten an Tolan in eckigen Klammern: Benzoylchlorid (24 mmol) [60%]; Phenylphosphonyldichlorid (12 mmol) [40%], Diphenylphosphinylchlorid (24 mmol) [38%]; Chlorameisensäure-ethylester (24 mmol) [32%].

Ergebnis: Der Benzoylrest liefert die besten Ausbeuten an Acetylenverbindungen, wobei die Ursache hierfür noch unbekannt ist, da die als Zwischenprodukte auftretenden Endiolester nicht isoliert worden sind.

Die von uns erhaltenen Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie bei *Joshifushi* und Mitarbb.⁹⁾, die Benzil in Gegenwart von Phenylphosphonyldichlorid mit überschüssigem Magnesium umgesetzt haben.

Einfluß der Konfiguration von Stilbendioldibenzoat auf die Ausbeute von Tolan

cis-Stilbendioldibenzoat, gewonnen aus Benzil durch Reduktion mit Magnesium in Gegenwart von Benzoylchlorid¹⁰⁾ (62% Ausb.), und *trans*-Stilbendioldibenzoat, aus Benzil mit NaCN in DMSO¹¹⁾ (Ausb. 70%), wurden unter Standardbedingungen mit Li/Hg in THF umgesetzt. Die Ausbeute an Tolan ausgehend vom *cis*-Isomeren ist 68% (93%), ausgehend vom *trans*-Isomeren 65% (87%) neben Benzoesäure (Werte in Klammern).

Durch diesen Versuch ist gezeigt, daß die Konfiguration der Endiolester die Eliminierung nach (2) nicht beeinflusst. Die Klärung dieser Frage ist insofern wichtig, als die Endiolester bei der acylierenden reduktiven Dimerisierung meist als *cis-trans*-Gemische anfallen.

Einfluß der Struktur von R in R-COCl auf die Bildungsbereitschaft von R-C≡C-R

Läßt man auf die Endiolester, die mit Li/Hg nach (1) aus aliphatischen Säurechloriden hervorgehen, unter Standardbedingungen nochmals die gleiche Menge Li/Hg wie bei Reaktion (1) einwirken, dann entsteht kein Acetylderivat. So entsteht aus Cyclohexanocarbonylchlorid und Li/Hg wohl der Endiolester mit 81% Ausb., aber auch nach einwöchiger Behandlung mit weiterem Li/Hg nicht die Spur einer Acetylenverbindung.

Dieses Verfahren wird auch durch das polarographische Verhalten der Endiolester $\text{RCO}_2(\text{R})\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{O}_2\text{CR}$ gestützt, für die folgende Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ (V, vs. SCE) gefunden werden:

$\text{RCO}_2(\text{R})\text{C}=\text{C}(\text{R})\text{O}_2\text{CR}$: $\text{R} = \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 - 2.51 \text{ V}$; $2,4,6\text{-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 - 2.35 \text{ V}$;
 $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - 2.05 \text{ V}$; $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 - 1.94 \text{ V}$; $\text{C}_6\text{H}_5 - 1.94 \text{ V}$; $4\text{-BrC}_6\text{H}_4 - 1.68 \text{ V}$;
 $4\text{-ClC}_6\text{H}_4 - 1.52 \text{ V}$.

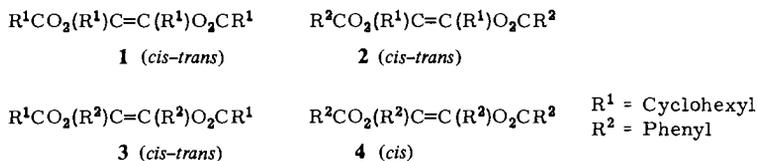
Endiolester mit aliphatischen Resten ($\text{R} = \text{Cyclohexyl}$ und *tert*-Butyl) zeigen im Meßbereich von $0 - 2.8 \text{ V}$ (vs. SCE) keine Stufe.

Li/Hg mit einem lösungsmittelabhängigen Potential von -2.2 bis -2.4 V ist weder in der Lage, aliphatische Endiolester reaktiv zu eliminieren, noch die Dreifachbindung partiell oder vollständig abzusättigen. Hierfür spricht die folgende Zusammenstellung von Halbstufenpotentialen (Meßbedingungen wie bei den Endioleestern):

$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$: $\text{R} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4 - 2.57$; $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 - 2.42 \text{ V}$; $\text{C}_6\text{H}_5 - 2.34 \text{ V}$;
 $4\text{-ClC}_6\text{H}_4 - 2.00 \text{ V}$.

Im Falle des 4,4'-Dichlortolans muß wegen des relativ positiven Potentials ein Überschuß an Li/Hg vermieden werden.

Zur weiteren Erkundung der Eliminierungsbereitschaft der Endiolester in Abhängigkeit von der Art der Gruppen R^1 und R^2 haben wir die Modellverbindungen **1**–**4** als *cis-trans*-Gemische hergestellt und deren reduktive Eliminierung mit Li/Hg studiert.



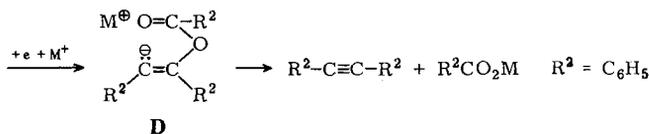
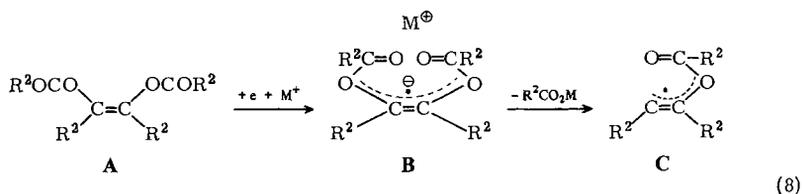
Die Verbindung **1**¹⁾ ergibt im Bereich von 0 bis -2.8 V (vs. SCE) keine Stufe. Halbstufenpotentiale der Verbindungen **2**, **3** und **4** unter den oben angegebenen Standardbedingungen: $E_{1/2} = -2.19$, -2.00 bzw. -1.94 V .

Nur **3** und **4** können reaktiv in Ausbeuten von 84 und 70% in Tolan übergeführt werden unter Eliminierung von 93% Cyclohexancarbonsäure (aus **3**) bzw. 93% Benzoesäure (aus **4**). Offenbar stabilisieren die beiden an der Doppelbindung stehenden Aromaten eine für die Eliminierung wesentliche Zwischenstufe. Aus Verbindung **2** kann auch nach langer Reaktionsdauer und Überschuß an Li/Hg keine Bildung einer Acetylenverbindung nachgewiesen werden.

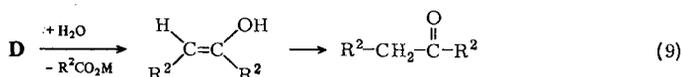
Mechanistische Betrachtungen

Endiolester **A** mit aromatischen Gruppen an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung sind elektrophil und übernehmen aus den Alkali amalgamen M/Hg ein Elektron und ein Metallkation, wobei sich im Falle des Stilbendioldibenzoats **A** ein gelborangefarbenes Radikalionsalz **B** bildet, das Alkalibenzoat abspaltet. Das zurückbleibende radikalische Fragment nimmt ein weiteres Elektron und ein Metallkation zum Salz **D** auf, das sich unter Abstoßung von Alkalibenzoat zum Tolan stabilisiert.

Sind die Lösungsmittel nicht absolut trocken, dann entstehen bei der reduktiven Eliminierung von Stilbendioldibenzoat Tolan und Desoxybenzoin (in einem Versuch 43% Tolan und 53% Desoxybenzoin!). Angriffspunkt für Wasser könnte die Zwischenstufe **D** sein, die Wasser addiert und Alkalibenzoat zum Desoxybenzoin eliminiert.



D



Dieser Reaktionsverlauf vermittelt auch ein Verständnis für die relativ mäßigen Ausbeuten (30–40%) an Acetylenverbindung, wenn man z. B. Benzoylchlorid im Einstufenverfahren mit überschüssigem Li/Hg versetzt. Das bei der reduktiven Eliminierungsstufe (2) entstehende Lithiumbenzoat tritt mit noch vorhandenem Benzoylchlorid zum Benzoessäureanhydrid zusammen, das im Prinzip ebenfalls, wenn auch langsamer, zu Stilbendioldibenzoat reagieren kann, aber damit das reaktivere Benzoylchlorid der Umsetzung (1) entzieht.

Im Zweistufenverfahren liefert das Säurechlorid zunächst in hohen Ausbeuten den Endiolester A, der in der zweiten Stufe ohne Verlust an Carbonsäurechlorid durch reduktive Eliminierung in die Acetylenverbindung übergeführt wird (Ausbeuten 50 bis 60%). Mit isolierten Endioleestern steigt bei der reduktiven Eliminierung nach (2) die Ausbeute an Acetylenverbindungen auf 70–80% an.

Die Umsetzungen nach (1) und (2) sind potentialgesteuerte elektrochemische Reaktionen, wie eine Betrachtung der Halbstufenpotentiale (vs. SCE in DMF) für die Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte lehrt:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (–1.41 V); Benzil (–1.11 V); *cis*-Stilbendioldibenzoat (–1.94 V); *trans*-Stilbendioldibenzoat (–1.92 V); Tolan (–2.34 V).

Das Halbstufenpotential von Tolan liegt damit in einem Potentialbereich, der etwas negativer liegt als das Potential von Li/Hg mit seinem lösungsmittelabhängigen Potential von –2.2 bis –2.4 V⁹). Dieses negative Potential ist dafür verantwortlich, daß Tolan unter den Bedingungen der Reaktion (1) und (2) chemisch nicht weiter verändert wird und isoliert werden kann.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Förderung unserer elektrochemischen Untersuchungen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Acculab 4 Infrarot-Spektrometer. – ¹H-NMR-Spektren: Jeol-Spektrometer JNM-MH-60 II, CDCl₃. – Halbstufenpotentiale: Polarographiestand „Methrom E 354“ mit dem „Polarograph Methrom Polarecord E 261“ und dem IR-Kompensator „Methrom E 446“.

Meßbedingungen: Je 1 mmol des Depolarisators wurde in 20 ml einer 0.1 M Lösung von Tetra-butylammoniumperchlorat in DMF gelöst und das Potential gegen eine SCE bestimmt.

Methode A: Einstufenverfahren; Tolan aus Benzoylchlorid: Unter Argon überschichtet man Li/Hg (entsprechend der 1.6-fachen Menge an Lithium, bezogen auf die eingesetzte molare Menge an Carbonsäurechlorid) mit 10 ml absol. Ether oder THF und läßt während 45 min die Lösung des Carbonsäurechlorids in 20–40 ml des gleichen Lösungsmittels unter Eiskühlung und Rühren zutropfen. Die rote Reaktionslösung läßt man 12–14 h weiterrühren, wobei sich das Amalgam verflüssigt hat. Zur Kontrolle wird eine Probe der Reaktionslösung dünn-schichtchromatographisch auf die Bildung von Tolan überprüft (Kieselgelplatte, Benzol als Laufmittel). Die Reaktionslösung wird mit 50 ml Ether versetzt und auf Eiswasser gegossen. Die meist gelbgrüne organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch 3mal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherauszüge werden mit 100 ml gesättigter NaHCO_3 -Lösung, Wasser, 10proz. Salzsäure und wieder Wasser ausgeschüttelt. Die getrocknete Etherlösung wird eingedampft, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen, über eine Kieselsäule (200–300 g) geschickt (Länge 60 cm, \varnothing 3 cm) und mit Benzol eluiert. Die höhermolekularen farbigen Verbindungen bleiben auf der Säule hängen, Tolan kann mit der Laufmittelfront ausgewaschen werden. Der Rückstand der Benzollösung kristallisiert sofort durch.

Methode B: Zweistufenverfahren: Wie unter A, jedoch mit einer Menge Li/Hg, die nur einem Reduktionsäquivalent Li gegenüber dem Carbonsäurechlorid entspricht (Reaktionsschritt (1)). Die Bildung des Endioldiesters wird durch DC überprüft. Zur reduktiven Eliminierung setzt man anschließend nochmals die gleiche Menge wie oben an Li/Hg zu und arbeitet wie beschrieben auf.

Tolan aus Benzoylchlorid in absol. THF: Nach A Ausb. 39%, Schmp. 59°C (Ethanol), nach B: Ausb. 51%, Schmp. 60°C (Lit.⁷⁾ 58–60°C).

4,4'-Dimethyltolan aus 4-Methylbenzoylchlorid: Nach A: Ausb. 31%, Schmp. 132°C (Ethanol), nach B: Ausb. 61%, Schmp. 131–133°C (Lit.⁷⁾ 134°C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ (206.39) Ber. C 93.16 H 6.84 Gef. C 93.12 H 6.89

4,4'-Dimethoxytolan aus 4-Methoxybenzoylchlorid in absol. THF: Nach A: Ausb. 34%, Schmp. 144°C (Ethanol), nach B: Ausb. 50%, Schmp. 142–144°C (Lit.⁷⁾ 146°C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (238.39) Ber. C 80.65 H 5.92 Gef. C 80.48 H 6.14

4,4'-Dichlortolan aus 4-Chlorbenzoylchlorid in absol. Ether: Nach B: Ausb. 44%, Schmp. 174°C (Lit.⁷⁾ 176°C).

Tolan aus Benzil nach (7): Man überschichtet Li/Hg (25 mmol Li) mit 10 ml absol. Ether und gibt eine Lösung von 12 mmol Benzil in 60 ml absol. Ether im Laufe von 30 min unter Schutzgas und Rühren zu. Die zunächst tiefviolette Lösung wird 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die jetzt braunrot gewordene Lösung versetzt man unter Eiskühlung mit der berechneten Menge des jeweiligen Säurechlorids, wobei die Farbe nach gelb umschlägt. Man rührt noch 2 h nach, gibt nochmals die gleiche Menge an Li/Hg (\approx 25 mmol Li) zu, rührt 12 h bei Raumtemp. und arbeitet wie beschrieben auf.

a) 12 mmol Benzil, 50 mmol Li als Li/Hg und 24 mmol Benzoylchlorid in 70 ml Ether liefern 60% Tolan.

b) Die analoge Arbeitsweise, aber mit 12 mmol Phenylphosphonyldichlorid führt zu 40% Tolan.

c) Mit 24 mmol Diphenylphosphinylchlorid erhält man 38% Tolan.

d) Mit 24 mmol Chlorameisensäure-ethylester entsteht Tolan mit 32% Ausb.

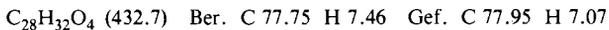
Tolan aus Benzoylchlorid mit anderen Alkali amalgamen: Nach Methode B (Zweistufenverfahren) erhält man aus Benzoylchlorid mit Li/Hg 51%, mit Na/Hg 50% und mit K/Hg 53% Tolan.

Tolan aus *cis*- und *trans*-Stilbendioldibenzoat: 2.5 g (6.0 mmol) *cis*-Stilbendioldibenzoat¹⁰⁾ werden mit 25 mmol Li (23 g Li/Hg) in 40 ml THF umgesetzt. 0.72 g Tolan (68%), Schmp. 59°C. 1.5 g (3.6 mmol) *trans*-Stilbendioldibenzoat¹¹⁾ liefern, analog umgesetzt, 65% Tolan. Schmp. 59°C.

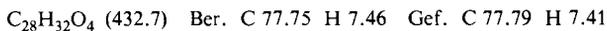
In analoger Weise wird *cis*-Stilbendioldibenzoat mit den entsprechenden Mengen Na/Hg und K/Hg umgesetzt. Man erhält 85 bzw. 79% Tolan.

Desoxybenzoin aus *cis*-Stilbendioldibenzoat in feuchtem Ether: 2.5 g (6.0 mmol) *cis*-Stilbendioldibenzoat werden mit 2mal 87 mg (12.5 mmol) Li (in 23.2 g Li/Hg) in 70 ml noch feuchtem Ether/Benzol (7:1) umgesetzt. Ausb.: Tolan 0.45 g (43%); Desoxybenzoin 0.50 g (53%).

[1,2-Dicyclohexyl-1,2-ethendiyl]-dibenzoat (2): 7.0 g (32 mmol) 1,2-Dicyclohexyl-1,2-ethandion (Dodecahydrobenzyl^{12,13)} werden mit einer Suspension von 2.5 g (64 mmol) Kalium in 150 ml Benzol umgesetzt und 1 $\frac{1}{2}$ Tage unter Rückfluß gekocht. Der rotbraunen Lösung des Dikaliumsalzes setzt man unter Eiskühlung die Lösung von 9.0 g (64 mmol) Benzoylchlorid in 20 ml Benzol zu. Man erhält 8.7 g (64%) eines gelblichen Öls, woraus nach Zugabe von 5 ml Ethanol im Kühlschrank 2.5 g farblose Kristalle ausfallen. Schmp. 126°C. Die Kristalle und die öligen Anteile zeigen das gleiche IR-Spektrum. – IR (KBr): 3060, 2920, 2850, 1725 (Esterbande), 1600, 1575, 1485, 1445, 1310, 1265, 1240, 1230, 1175, 1110, 1080, 1060, 1020, 1000, 975, 855, 845, 790, 710 cm^{-1} . – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 (m, 10H, arom.), 1.0–2.6 (m, 22H, aliph.).



Stilbendioldis(cyclohexancarboxylat) (3): Zur Lösung von 7.0 g (33 mmol) Benzil und 2.62 g (67 mmol) Kalium in 100 ml absol. Benzol gibt man unter Eiskühlung eine Lösung von 9.8 g (67 mmol) Cyclohexancarboxylchlorid in 20 ml Benzol. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man 10 g (69%) 3, Schmp. 128°C. – IR (KBr): 3080, 3040, 3020, 2920, 2850, 1740 (Esterbande), 1485, 1440, 1365, 1310, 1235, 1210, 1190, 1155, 1110, 1100, 1070, 1040, 1020, 930, 920, 890, 810, 780, 750, 695 cm^{-1} . – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 8 (m, 4 *o*-H), 7.35 (m, 6 *m*- + *p*-H), 1.3–2.5 (m, 22H, aliph.).



- 1) 67. Mitteil.: L. Horner und K. Dickerhof, Chem. Ber. **116**, 1603 (1983), vorstehend.
- 2) T. Mukaiyama, H. Nambu und T. Kumamoto, J. Org. Chem. **29**, 2243 (1964).
- 3) V. A. Kukhtin, Dokl. Akad. Nauk SSSR **121**, 466 (1958) [Chem. Abstr. **53**, 1105 b (1959)]; V. A. Kukhtin, K. M. Kirillova und R. R. Shagidullin, Zh. Obshch. Khim. **32**, 649 (1962) [Chem. Abstr. **58**, 12404 c (1963)].
- 4) F. Ramirez, R. B. Milra und N. B. Desai, J. Am. Chem. Soc. **82**, 2651 (1960); F. Ramirez und N. B. Desai, ebenda **82**, 2652 (1960).
- 5) M. Yoshifushi, S. Nakayama, R. Okazaki und N. Inamoto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1973**, 2065.
- 6) S. Nakayama, M. Yoshifushi, R. Okazaki und N. Inamoto, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1973**, 2069.
- 7) Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 5/2a, 187 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- 8) D. P. Bauer und R. S. Macomber, J. Org. Chem. **41**, 2640 (1976).
- 9) L. Horner und R.-E. Schmitt, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1163 (1982).
- 10) N. L. Bauld, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4345 (1962).
- 11) J. C. Trisler und J. L. Frye, J. Org. Chem. **30**, 306 (1965).
- 12) S. Danilow und E. Venus-Danilowa, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **62**, 2665 (1929).
- 13) Org. Synth., Coll. Vol. **1**, 87 (1941).

[253/82]