

Arenhydride, 8<sup>1)</sup>

## Konkurrenz zwischen SET und nucleophilem Angriff bei Reaktionen von $\alpha$ -Bromisobutyrophenon mit Carbanionen. Fragmentierung des Anions von Tetrahydrobianthracen

Jürgen Werry, Helmut Stamm\* und Andreas Sommer

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 22. Januar 1990

**Key Words:** Single-electron transfer vs. carbonyl attack / Tetrahydrobianthracene, disproportionation of / Radical combination

### Arene Hydrides, 8<sup>1)</sup>. – SET vs. Nucleophilic Attack in Reactions of $\alpha$ -Bromoisobutyrophenone with Carbanions. Fragmentation of the Anion of Tetrahydrobianthracene

SET is the main reaction pathway between  $\alpha$ -bromoisobutyrophenone (**1**) and the carbanions **7a–j**<sup>–</sup> of diarylmethanes or disubstituted acetonitriles:  $7^- \rightarrow 7^{\cdot} + e$  and  $e + 1 \rightarrow \text{Br}^- \text{PhCOCMe}_2$  (**3**). Main secondary reactions are dimerization of the radical **7**<sup>·</sup> (to form **6**) and further reduction of **3**:  $7^- + 3 \rightarrow 7^{\cdot} + 4$  [enolate of isobutyrophenone (**5**)]. Occasionally substitution products (**9**) of **1** are obtained. They are probably formed by combination of **7**<sup>·</sup> with **3** (0% **9e** at room temperature, 38% **9e** at  $-65^\circ\text{C}$ ). This combination seems to be

favoured by cation coordination. In the reaction with **7f**<sup>–</sup> ("anthracene hydride") the dimer **6f** (and probably **9f**, too) undergoes fragmentation to form anthracene. The epoxide **16**, arising from **1** by carbonyl attack, has been found only once with **7a–j**<sup>–</sup> (1% **16b**). In contrast, **16** was the (elusive) main product in the reaction of **1** with the carbanions **7k–n**<sup>–</sup> of monosubstituted acetonitriles. Here, **6** and **9** have been found only once (**6l**, **9n**). The elusive **16k–n** underwent eliminative ring fission.

Reaktionen von Nucleophilen mit Elektrophilen durch Ein-Elektron-Übertragung (single electron transfer, SET) unter Bildung radikalischer Zwischenstufen sind ein aktuelles Anliegen der chemischen Forschung<sup>2,3)</sup>. Hauptprobleme in reaktionsmechanistischer Hinsicht sind dabei die Indizien für einen SET-Schritt und die Unterscheidung oder Abgrenzung von den klassischen „Elektronenpaar-Reaktionen“. Elektrochemisch ermittelte Redox-Potentiale liefern nur Informationen über die Thermodynamik des eigentlichen SET-Schrittes, wobei in den meisten Fällen ein eventuell vorhandener Gegenion-Einfluß<sup>4)</sup> wegen der Verwendung von nicht-koordinierenden quartären Ammonium-Ionen unentdeckt bleiben muß.

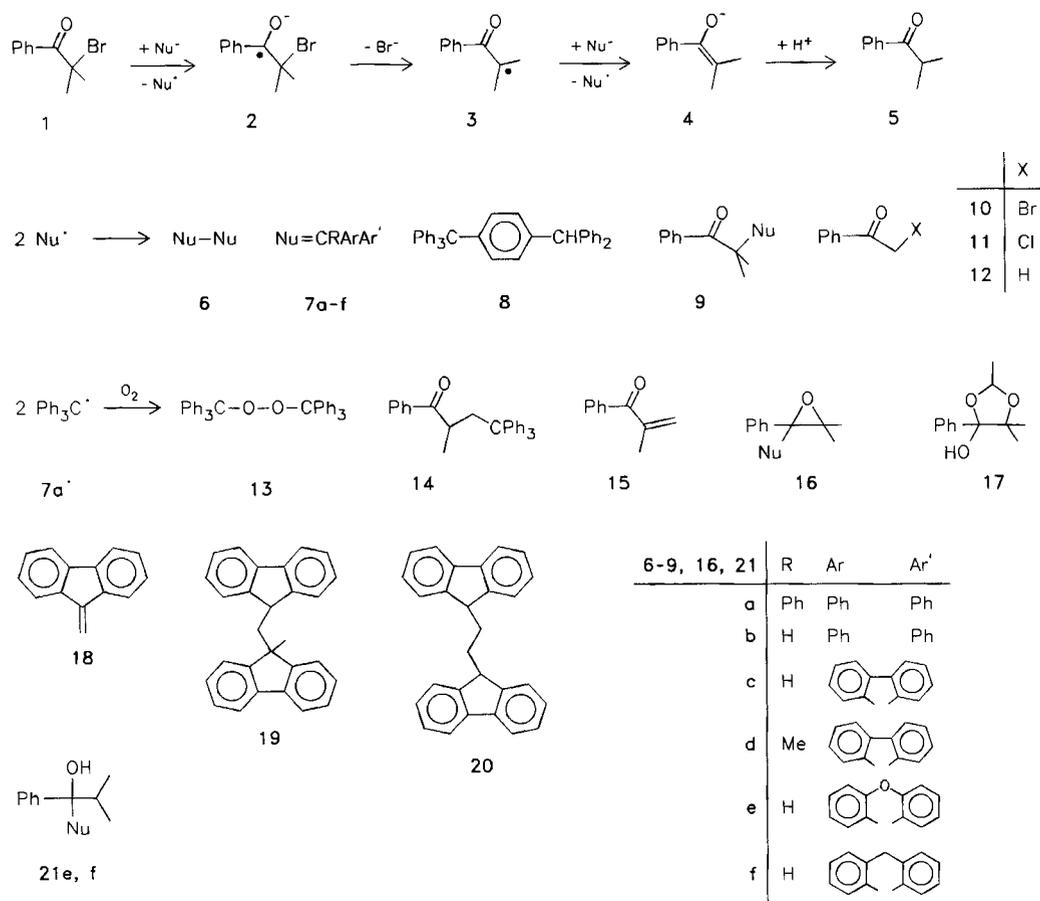
Im Zusammenhang mit einem möglichen<sup>5)</sup> SET-Mechanismus bei nucleophilen Ringöffnungen von *N*-Benzoylaziridinen sowie mit der beobachteten Addition von Carbanionen an den Benzoylrest der letzteren<sup>6)</sup> haben wir Reaktionen von Carbanionen Nu<sup>–</sup> mit  $\alpha$ -Bromisobutyrophenon (**1**) untersucht. Klassischer „Elektronenpaar-Angriff“ ist grundsätzlich an der Carbonylgruppe von **1** oder an seinem  $\alpha$ -Kohlenstoff denkbar, letzterer unter Substitution zu **9**. SET würde dagegen über das Ketyl **2** durch Abspaltung des Bromid-Ions das Ketonradikal **3** liefern (Schema 1). **3** sollte durch ein zweites Äquivalent Nu<sup>–</sup> zum Enolat-Anion **4** weiterreduziert werden. Das durch den zweimaligen SET-Schritt Nu<sup>–</sup>  $\rightarrow$  Nu<sup>·</sup> gebildete Radikal kann dann zu Nu–Nu (**6**) dimerisieren. In einer konkurrierenden Reaktionsfolge können die Radikale Nu<sup>·</sup> und **3** zum

Substitutionsprodukt **9** kombinieren. Eine Reaktionsfolge analog **1**  $\rightarrow$  **4** ist für PhSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Hal (sulfonanalogen Phenacylhalid) durch Bordwell et al.<sup>3)</sup> nachgewiesen worden, wobei natürlich die Konkurrenz durch eine Carbonylreaktion entfällt. Die **1**, **2**, **3** und **4** entsprechenden Reaktionsstufen sind auch für die polarographische Reduktion von Phenacylbromid (**10**) anzunehmen<sup>7)</sup>. Rubinstein und Kariv vermuteten dabei, daß in der ketylartigen Zwischenstufe (entsprechend **2**) das einfach besetzte Orbital (SOMO) keinen reinen Ketyl-Charakter hat, sondern auch über das Halogen delokalisiert ist. Auf diese Weise lassen sich die Änderungen im ersten Halbstufenpotential (Referenz SCE) von **10**, Phenacylchlorid (**11**) und Acetophenon (**12**) verstehen: ca.  $-0.3$ , ca.  $-1.1$  und ca.  $-1.6\text{ V}$ <sup>7)</sup>. Die vermutete Delokalisierung des SOMO wird durch eine Reihe von späteren Arbeiten gestützt, die eine Hyperkonjugation zwischen den beiden Funktionen in  $\alpha$ -Halogenketonen belegen<sup>8)</sup>. Ein direkter (dissoziativer) Elektron-Transfer auf das Halogen ist mit den Reduktionspotentialen ( $< -2\text{ V}$ ) von carbonylfreien Alkylhalogeniden weniger gut vereinbar<sup>9–11)</sup>. Das Reduktionspotential von **1** scheint nicht bekannt zu sein, sollte aber nahe dem von **10** liegen.

### Reaktionen mit Anionen von Diarylmethanen

Die Carbanionen Nu<sup>–</sup> wurden mittels *n*-Butyllithium aus NuH in THF unter Stickstoff erzeugt. Da **1** nach Schema 1 zwei Äquivalente Nu<sup>–</sup> verbrauchen sollte, wurden mit einer

Schema 1



Ausnahme sicherheitshalber immer drei Äquivalente  $Nu^-$  durch schnelles (ca. 5 s) Einfließenlassen einer Lösung von **1** in THF zur Reaktion gebracht. In allen Versuchen wurde vor dem Belüften die Reaktion mit Eisessig abgestoppt.

Die Reaktion mit dem Trityl-Anion (**7a<sup>-</sup>**; Tab. 1, Vers. 1) lieferte tatsächlich 71% Isobutyrophenon (**5**). Das erwartete Trityl-Dimere (aromatisiert zu **8a**<sup>12</sup>) wurde im Massenspektrum (exakte Masse entsprechend Summenformel für das Molekül-Ion) und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (1-H-Singulett bei  $\delta = 5.50$ <sup>13</sup>) zu 18% im zurückgewonnenen Überschuss an Triphenylmethan ( $\delta = 5.54$ ) entdeckt. Die Aromatisierung des eigentlichen Trityl-Dimeren durch Basenkatalyse ist bekannt<sup>12</sup>. Das Tritylradikal **7a<sup>•</sup>** lieferte aber hauptsächlich das entsprechende Peroxid **13** (43%) und 7% Tritylalkohol, welcher vermutlich<sup>14</sup> durch Zersetzung von **13** entstanden ist. Die Ausbeutesumme **8a** + **13** + Tritylalkohol betrug 68% in guter Übereinstimmung mit den 71% **5**. Das Abfangen des im Dimerisations-Gleichgewicht vorhandenen<sup>12,14</sup> **7a<sup>•</sup>** durch Sauerstoff ist bekannt<sup>12,14,15</sup>. Das unerwartete „Substitutionsprodukt“ **14** (3%) muß aus dem ungesättigten Keton **15** und Trityl-Anion **7a<sup>-</sup>** durch Michael-Addition hervorgegangen sein. Das dazu erforderliche **15** kann direkt aus **1** durch Bromwasserstoff-Abspaltung oder aus dem Radikal **3** durch Abgabe eines H-Atoms an ein zweites Radikal,  $Nu^•$  oder **3** entstehen.

Tab. 1. Reaktionen der Carbanionen  $Nu^-$  mit **1** in THF<sup>a)</sup>

Vers.	Nu	Temp. <sup>b)</sup>	Zeit	Produkte (% <sup>c)</sup> )
1	<b>7a</b>	RT	24 h	71 <b>5</b> , 18 <b>8</b> , 43 <b>13</b> , 7 <sup>d)</sup> <b>Ph<sub>3</sub>COH</b> , 3 <b>14</b>
2	<b>7b</b>	RT	15 min	58 <b>5</b> , 80 <b>6b</b> , 11 <b>9b</b> , 1 <b>16b</b> , 21 <b>17</b>
3	<b>7c</b>	RT	15 min	73 <b>5</b> , 70 <b>6c</b> , 21 <b>9c</b>
4	<b>7d</b>	RT	15 min	86 <b>5</b> , 77 <b>6d</b> , 4 <b>9d</b>
5	<b>7e</b>	RT	15 min	96 <b>5</b> , 100 <b>6e</b> , 4 <b>21e</b>
6	<b>7e</b>	-65°C	5 s	41 <b>5</b> , 44 <b>6e</b> , 38 <b>9e</b> , 1 <b>21e</b>
7	<b>7f</b>	RT	15 min	80 <b>5</b> , 0 <b>6f</b> , 89 <b>A</b> <sup>e)</sup> , 3 <b>21f</b>
8	<b>7f</b> <sup>f)</sup>	RT	15 s	36 <b>5</b> , 24 <b>6f</b> , 14 <b>A</b> , 7 <b>9f</b> , 55 <b>1</b>
9	<b>7f</b>	-65°C	5 s	74 <b>5</b> , 39 <b>6f</b> , 45 <b>A</b> , 14 <b>9f</b> , 2 <b>21f</b>

<sup>a)</sup> 15 mmol  $Nu^-$  (ausgenommen Vers. 8) und 5 mmol **1** in 120 ml THF. — <sup>b)</sup> RT = Raumtemperatur. — <sup>c)</sup> Berechnet nach Schema 1. — <sup>d)</sup> Berechnet nach  $13 \rightarrow 2 Ph_3COH$ . — <sup>e)</sup> **A** = Anthracen. Ausbeute berechnet auf der Basis, daß ein Molekül **A** einem Molekül **5** entspricht. — <sup>f)</sup> 5 mmol **7f**.

Diphenylmethyl-Anion (**7b<sup>-</sup>**, Vers. 2) lieferte 80% Dimeres (**6b**), aber nur 58% Isobutyrophenon (**5**), obwohl keinerlei **1** mehr zu entdecken war (DC, <sup>1</sup>H-NMR). Für dieses Defizit an **5** haben wir keine Erklärung. Bemerkenswert an Versuch 2 ist das Epoxid **16b** (1%), das — in Konkurrenz zur SET-Reaktion nach Schema 1 — durch klassischen Carbonylgriff von **7b<sup>-</sup>** entstanden sein muß. Das gebildete Anion des Bromhydrins cyclisiert unter intramolekularer

Verdrängung des Bromids zum Epoxid. Die Bildung analoger Epoxide aus dem Chloranalogen von **1** ist bekannt<sup>2b</sup>. Das ebenfalls erhaltene Substitutionsprodukt **9b** kann durch direkte Substitution oder durch Kombination der beiden Radikale **3** und **7b<sup>•</sup>** entstehen. Andere Versuche der Tab. 1 sprechen für die Radikal-Kombination als Hauptweg, schließen aber die direkte Substitution als Nebenweg nicht aus. Die hohe Basizität des Carbanions **7b<sup>-</sup>** kann wohl schon zu einem Angriff auf das Lösungsmittel THF während der Herstellung von **7b<sup>-</sup>** unter Bildung des Anions von Acetaldehyd führen<sup>16</sup>. Ein nicht rein erhaltenes Nebenprodukt (Summenformel durch „exakte Masse“ gesichert) der wahrscheinlichen Struktur **17** (oder dem offenkettigen Tautomeren) benötigt zu seiner Bildung eine Acetaldehyd-Komponente. Es ist gerade diese Komponente (<sup>1</sup>H-NMR: 3-H-Dublett bei  $\delta = 1.20$  und 1-H-Quadruplett bei 4.13,  $J = 6.5$  Hz), die zum Strukturvorschlag führt. Eine schnelle Tautomerie zwischen cyclischem Acetal-Halbacetal (**17**) und dem offenkettigen Halbacetal (des Hydroxyketons **23**) erklärt die spektroskopischen Befunde am besten. Das IR-Spektrum zeigt eine starke Carbonylbande bei  $1675\text{ cm}^{-1}$ , während die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der *ortho*-Protonen ( $\delta = 7.65$ ) zwischen den für **17** zu erwartenden ( $\delta$  ca. 7.3) und denjenigen für ein Phenylketon ( $\delta$  ca. 7.9, vgl. **5** und **23**) liegen.

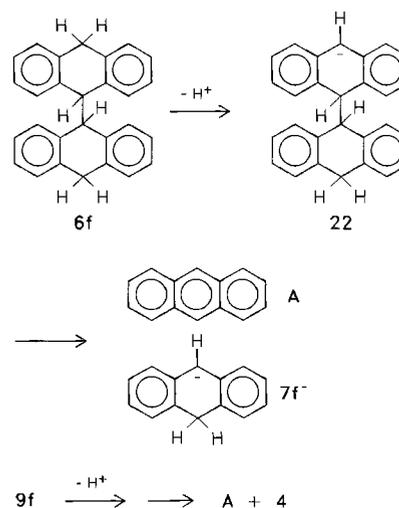
Fluorenyl-Anion **7c<sup>-</sup>** reagierte mit **1** (Vers. 3) entsprechend dem SET-Mechanismus in Schema 1 (73% **5**, 70% **6c**), lieferte jedoch auch 21% Substitutionsprodukt **9c**, aber kein Epoxid **16**. Das Anion **7d<sup>-</sup>** des 9-Methylfluorens verhielt sich qualitativ genauso (Vers. 4), doch trat die Substitution deutlich zurück (4% **9d**) zugunsten der Entbromierung von **1** (86%). Nach Bordwell et al.<sup>17</sup> ist **7d<sup>-</sup>** bei Alkylierung noch etwas nucleophiler als **7c<sup>-</sup>**, während das Reduktionsvermögen von **7d<sup>-</sup>** (angegebenes Oxidationspotential  $-0.355\text{ V}$  in DMSO gegen Ag/AgI) deutlich größer ist als das von **7c<sup>-</sup>** ( $-0.194\text{ V}$ )<sup>18</sup>. Die Abnahme an Substitutionsprodukt (Vers. 3/4) paßt besser zur Radikal-Kombination von Nu<sup>•</sup> mit **3** als zu einer direkten Bromid-Verdrängung in **1** durch Nu<sup>-</sup>. Die Radikal-Kombination von **7d<sup>•</sup>** mit **3** könnte dabei sowohl unter sterischer Hinderung als auch unter einer konkurrierenden Radikal-Disproportionierung leiden. Sie könnte aber auch die Konsequenz einer größeren Radikal-Stabilität (**7d<sup>•</sup>** > **7c<sup>•</sup>**)<sup>18</sup> sein, wenn die Kombination von Nu<sup>•</sup> mit **3** innerhalb des Lösungsmittelkäfigs abläuft, aus dem ein stabileres Nu<sup>•</sup> leichter herausdiffundiert. Voraussetzung für die letztere Alternative wäre eine sehr schnelle Bromid-Eliminierung aus dem Ketyl **2**, eventuell sogar unter Überspringen dieser Zwischenstufe. – Das Defizit an Dimerem in Versuch 4 (77% **6d** gegenüber 86% **5**) läßt sich auf einen Materialverlust bei der aufwendigen Isolierung von **6d** zurückführen. Ein echtes Defizit durch Disproportionierung des Radikals **7d<sup>•</sup>** zu NuH und **18** ist unwahrscheinlich. Wir konnten weder **18** noch sein Michael-Addukt **19** oder sein reaktiv gebildetes Dimeres **20** entdecken.

Xanthenyl-Anion **7e<sup>-</sup>** reagierte quantitativ nach dem SET-Mechanismus von Schema 1 (Vers. 5). Ein kleiner Teil des entstandenen Enolats **4** hatte dabei zu **21e** weiterrea-

giert. Dazu muß **4** durch das im Überschuß vorhandene NuH (Xanthen) zu **5** protoniert worden sein, welches dann Nu<sup>-</sup> am Carbonyl addiert. Tatsächlich ließ sich authentisches **21e** leicht in sehr guter Ausbeute aus Isobutyrophenon (**5**) und **7e<sup>-</sup>** herstellen, wobei eine Umprotonierung zu **4** und Xanthen äußerstenfalls 9% betragen haben konnte. Die quantitative Bildung von **4** und Nu–Nu änderte sich in Versuch 6 drastisch bei tiefer Reaktionstemperatur und sehr kurzer Reaktionszeit, indem 38% Substitutionsprodukt **9e** unter entsprechender Abnahme von **5**, **6e** und **21e** gefunden wurden. Ein solcher Temperatureinfluß auf eine mögliche Konkurrenz zwischen SET und direkter Substitution wäre schwer vorstellbar. Der Temperatureinfluß läßt sich dagegen gut mit einer Kombination der beiden Radikale **7e<sup>•</sup>** und **3** vereinbaren, die, wie oben schon diskutiert, im Lösungsmittelkäfig ablaufen sollte, ehe die Partner auseinanderdiffundieren. Die Temperatursenkung erhöht die Viskosität des Mediums und verlangsamt damit die Diffusion. Gesonderte Versuche zeigten die Stabilität der Substitutionsprodukte **9c** und **9e** gegen überschüssiges Nu<sup>-</sup>, so daß die Substitutionsprodukte keine Zwischenstufen der Bildung von **5** sein können.

Abgesehen von dem analog **21e** gebildeten (und analog aus **5** und **7f<sup>-</sup>** zugänglichen) Folgeprodukt **21f** lieferte Anthracenhydrid **7f<sup>-</sup>** unter den „Normalbedingungen“ der Tab. 1 nur **5** (80%) sowie 89% Anthracen (**A**) an Stelle des nach Schema 1 zu erwartenden Dimers **6f** (Vers. 7). Erst bei Vermeidung des üblichen Überschusses (3:1) an Nu<sup>-</sup> und bei kurzer Reaktionszeit wurde in Versuch 8 bei nur halbem Umsatz (55% **1** nicht umgesetzt) **6f** (24%) neben **A** (1%) gefunden. Die Gesamtausbeute an **6f** und **A** entsprach dabei der Ausbeute an **5**, so daß Versuch 8 eine sekundäre Umwandlung von **6f** in **A** nahelegt. **6f** ist ein Dihydroanthracen mit benzylichem Substituenten in 9-Stellung. Bei ihrer Deprotonierung in 10-Stellung fragmentieren 9-Benzylidihydroanthracene zu **A** und den entsprechenden Benzyl-Anionen<sup>19</sup>, so daß die Fragmentierung von **6f** zu **7f<sup>-</sup>** über **22** direkt zu erwarten ist. Die Tieftemperatur-Umsetzung

Schema 2



(Vers. 9) verlief im übrigen bei höherem Umsatz (Überschuß an  $\text{Nu}^-$ ) ganz analog Versuch 8. Während aber die Bildung des Substitutionsproduktes **9f** bei Versuch 9 in gleicher Weise wie beim Tieftemperatur-Versuch mit  $7e^-$  (Vers. 6) erklärt werden kann, trifft dies für Versuch 8 nicht zu. Bei Versuch 8 könnte aber der Unterschub (nach Schema 1) an  $\text{Nu}^-$  die Reduktion  $3 \rightarrow 4$  unvollständig ablaufen lassen. Addition von Radikal **3** an entstandenes **A** könnte dann einen gänzlich anderen Weg zum Substitutionsprodukt **9f** ergeben. Natürlich läßt sich nicht ausschließen, daß **7f** im Gegensatz zum nahe verwandten  $7e^-$  auch bei Raumtemperatur mit **3** kombiniert. In diesem Falle würde man bei längerer Reaktionszeit (Vers. 7) eine baseninduzierte Fragmentierung von **9f** zu **A** und Enolat **4** erwarten (Schema 2).

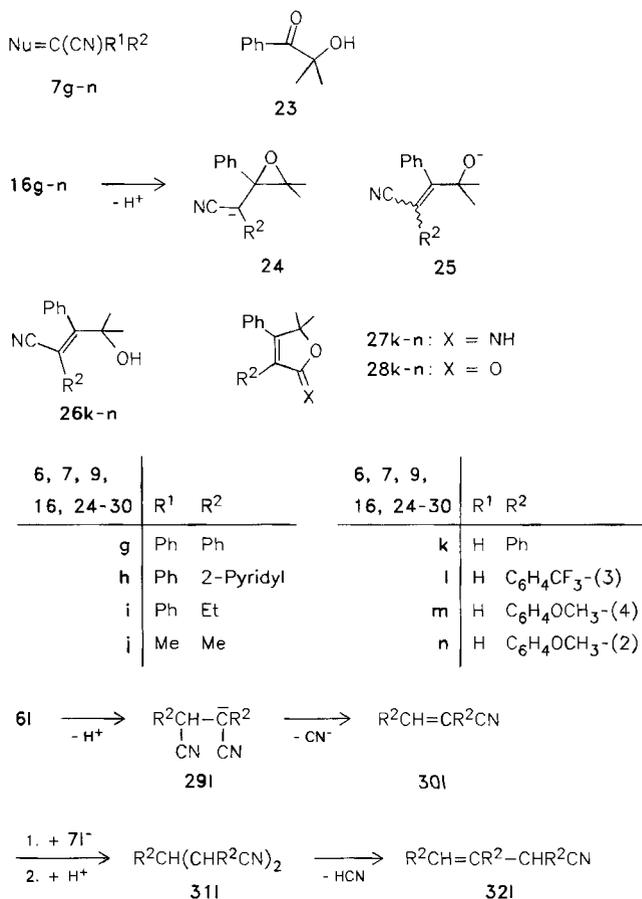
### Fragmentierung von Tetrahydroanthracen **6f** und die Dimerisation des Radikal-Anions von Anthracen

Der schnelle Zerfall des dimeren Dihydroanthryls **6f** im stark basischen aprotischen Medium ist in mehrfacher Hinsicht interessant. So kann eine Abwesenheit von **6f** unter den Produkten nicht als Argument gegen eine SET-Reaktion von Anthracenhydrid  $7f^-$  dienen. Wichtiger noch dürfte die Neubelebung der Diskussion um die Dimerisation von Anthracenid zum Dicarbanion von **6f** sein. „Radical anions derived from aromatic hydrocarbons, such as naphthalene, anthracene, etc. do not dimerize.“ und „Indeed, all these processes have not been observed“ resümiert Szwarc<sup>20</sup>. Diese Feststellungen mögen vielleicht richtig sein, solange die durch Dimerisation gebildeten Dicarbanionen nicht relativ energiearm sind, was sich u. a. an Hand der Eigenschaften des entsprechenden Monocarbanions des betreffenden (monomeren) Dihydroaromaten beurteilen läßt. Für das Dimere des Anthracenids kann man als Bis(diarylmethanid) (**22** im unteren Dihydroanthryl-Teil ebenfalls deprotoniert) eine solche Stabilität erwarten. Experimentelle Beweise der Dimerisation von Anthracenid, nämlich die Isolierung von **6f**<sup>21</sup> oder seines Abfangprodukts mit Kohlendioxid (Schlenksche Dicarbonsäure)<sup>22</sup> sind schlicht ignoriert<sup>20</sup> oder direkt angezweifelt worden<sup>23</sup>. Eine Kritik<sup>24</sup> an Schlenks Bericht mag für das aus Phenanthrenid erhaltene und als Dicarbonsäure des Tetrahydrobiphenanthrens formulierte Produkt<sup>22</sup> berechtigt sein, jedoch nicht beim Anthracenid. Gerade beim Anthracenid aber hat die Kritik zwei konkrete Angaben Schlenks übersehen bzw. ignoriert. Die betreffende Dicarbonsäure wurde nur bei hoher (dimerisationsfördernder) Konzentration an Anthracenid erhalten und die Überführung der Säure in den Dimethylester sicherte die dimere Struktur des Produkts durch die experimentell bestimmte Molmasse. In neuerer Zeit wurde eine Anthracenid-Dimerisation nachgewiesen, bei der das Dianion von **6f** durch ladungsstabilisierende Substituenten ( $\text{NO}_2$ , CN, CHO) begünstigt wird<sup>25</sup>. Schon ein Phenylrest als Substituent scheint die Dimerisation durch Ladungsstabilisierung zu erleichtern, wie aus Schlenks Untersuchung an 9-Methoxy-10-phenylanthracen hervorgeht<sup>26</sup>.

All diesen präparativen Details gegenüber ist es andererseits verständlich, daß physikalisch-chemische Indizien für Dimerisationen von Radikal-Anionen aromatischer Koh-

lenwasserstoffe bisher nicht beschrieben worden sind (ausgenommen den Spezialfall des Azulens<sup>27,28</sup>). Zum einen wurde nämlich bevorzugt Naphthalenid untersucht und zum anderen sind entsprechende kinetische oder thermodynamische Untersuchungen auf niedrige Radikal-Anion-Konzentrationen beschränkt. Die grundsätzliche Ablehnung einer Dimerisation ist also beim Anthracenid keineswegs berechtigt. Das Fehlen entsprechender Substitutionsprodukte von **6f** ist auf Grund der Fragmentierung des bei der Substitution durchlaufenen Mono-Anions (Typ **22**) des monosubstituierten **6f** direkt zu erwarten. Eine entsprechende Mono-Alkylierung des Dianions mit nachfolgender Fragmentierung würde z. B. die partielle Walden-Umkehr<sup>10</sup> (an Stelle vollständiger Racemisierung) bei der Alkylierung von Anthracenid mittels optisch aktiven 1-Methylheptylhalogenids (und 1-Methylheptylmesylats) auf einfache Weise erklären. Auch bei der Protonierung (Wasser, Alkohole, Säuren) einer Anthracenid-Lösung muß vorhandenes Dimer die schnell fragmentierende Stufe **22** durchlaufen, so daß man normalerweise nicht mit der Isolierung von **6f** rechnen darf. Stabilität und Gleichgewichtsmenge des Anthracenid-Dimeren sollte im übrigen vom Gegenion abhängen<sup>29</sup>. Tatsächlich haben Winkler und Winkler<sup>21</sup> **6f** mit Lithium als Gegenion erhalten. Eine disproportionierende Fragmentierung des Dimeren eines Radikal-Anions ist vermutlich kein Einzelfall, da z. B. die widersprüchlichen Resultate bei der

Schema 3



Protonierung von Benzophenon-Ketyl<sup>30)</sup> auf diese Weise leicht eine Erklärung finden.

### Reaktionen mit den Anionen von Acetonitrilen

Die Anionen **7g**<sup>-</sup> – **7j**<sup>-</sup> von disubstituierten Acetonitrilen reagierten (Tab. 2) nach dem SET-Mechanismus in Schema 1. Während aber das Anion **7g**<sup>-</sup> von Diphenylacetonitril in hoher Ausbeute das erwartete Dimer **6g** neben der entsprechenden Menge **5** lieferte (Vers. 10), brachte der einfache Austausch eines Phenylringes gegen einen  $\alpha$ -Pyridylrest (Vers. 11 und 12) Komplikationen mit sich. Die Ausbeuten an **5** und an Dimer **6h** lagen unter 50% in den Umsetzungen von **7h**<sup>-</sup> selbst nach langer Reaktionszeit (Vers. 12). In Versuch 11 hatten die „normalen“ experimentellen Bedingungen nicht zu einem vollständigen Umsatz von **1** ausgereicht. In beiden Versuchen mit **7h**<sup>-</sup> wurde zusätzlich das Substitutionsprodukt **9h** (nicht rein) sowie das Hydroxyketon **23** gefunden. **23** könnte formal durch Hydrolyse von nicht umgesetztem **1** entstehen. Dagegen spricht aber, daß **23** in keinem anderen Experiment mit **1** gefunden wurde. Man muß daher eine Epoxidvorstufe des Typs **16** in Betracht ziehen, bei der aber das Carbonyl-Kohlenstoffatom seine Oxidationsstufe behält und als O,N-Acetal vorliegt, das bei der Aufarbeitung durch Hydrolyse in **23** übergeht. Ein solches Epoxid könnte etwa dann entstehen, wenn **7h**<sup>-</sup> das Carbonyl-C von **1** mit einem seiner beiden Stickstoffatome angreift. Die Dimerisierung des prochiralen **7h**<sup>-</sup> sollte zwei Stereoisomere ergeben, eine *meso*- und eine *rac*-Form. Tatsächlich wurden zwei Isomere im Verhältnis 9:1 gefunden, aber nur das Hauptisomer ( $\alpha$ -**6h**) in reiner Form isoliert. Wir vermuten, daß dies das racemische Isomer ist. Seine bevorzugte Bildung könnte auf elektrostatische Effekte bei der Radikal-Dimerisierung zurückgehen. **7h**<sup>-</sup> hat als einziges der von uns erzeugten Radikale ein Radikalzentrum mit zwei polaren Liganden. Elektrostatische Anziehung zwischen Nitril-Kohlenstoff des einen und dem Pyridin-Stickstoff des anderen Radikals würde dann bei der Selbstkombination bevorzugt das racemische Dimer bilden. Nach

entsprechender Reinigung liegt der Schmelzpunkt des Hauptisomers bei 194–196°C. Für ein aus Phenylpyridylacetonitril mittels Cu<sup>II</sup> erhaltenes Dimer unbekannter Konfiguration wird einmal<sup>31)</sup> 198–199°C und einmal<sup>32)</sup> 195°C angegeben. Ein Nebenisomer ist von den Autoren nicht erwähnt worden. Wir konnten es ( $\beta$ -**6h**) im erhaltenen Gemisch mit **9h** durch <sup>1</sup>H-NMR- und Massen-Spektrum (exakte Molmasse entsprechend der Summenformel) eindeutig nachweisen. Wir vermuten, daß das Hauptisomer  $\alpha$ -**6h** bei seiner Isolierung mit dem Nebenisomer  $\beta$ -**6h** verunreinigt war, da der Schmelzpunkt des chromatographisch isolierten Hauptisomers anfangs bei 180–182°C lag. Man kann wohl annehmen, daß auch in den früheren Arbeiten das Nebenisomer durch Reinigungsoperationen entfernt wurde.

Merkwürdig bei Versuch 11 und 12 im Vergleich zu Versuch 10 ist das Auftreten eines Substitutionsproduktes. Möglicherweise werden beide Reaktionspartner nach dem SET-Schritt durch Koordination länger zusammengehalten als sonst, entweder Ketyl **2** und Radikal **7h**<sup>-</sup> durch das Lithium-Ion oder die beiden polaren Radikale **3** und **7h**<sup>-</sup> durch Lithiumbromid auf Grund ihres Liganden-Charakters.

Das Anion **7i**<sup>-</sup> von  $\alpha$ -Ethyl- $\alpha$ -phenylacetonitril verhielt sich (Vers. 13) ähnlich wie **7g**<sup>-</sup>: Die einzigen identifizierten Produkte waren **5** (69%) und Dimer **6i** (67%), letzteres in Form von *meso*- und *rac*-Isomer (ca. 1:1). Die chromatographische Trennung lieferte **6i** nur im Gemisch mit dem Ausgangsnitril (**7i**-H) und mit **5**, weshalb das Isomerenverhältnis nur annähernd aus <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (90 MHz) ermittelt werden konnte. Die Übereinstimmung der Schmelzpunkte beider Isomere mit den Literaturwerten<sup>33)</sup> war zufriedenstellend (die reinste Probe *rac*-**6i** enthielt noch wesentlich höher schmelzendes *meso*-**6i**). In Deuteriochloroform ließen nur die Methylenprotonen von *meso*-**6i** Diastereotopie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (90 MHz) erkennen. Auch in Hexadeuteriobenzol zeigte *rac*-**6i** nur eine schwache Diastereotopie von 0.07 ppm (300 MHz) gegenüber 0.46 ppm für *meso*-**6i**.

Das Anion **7j**<sup>-</sup> von Isobutyronitril lieferte 70% **5** (Vers. 14). Weitere Produkte konnten nicht identifiziert werden. Wahrscheinlich ging das Dimer **6j** auf Grund seiner bekannten hohen Flüchtigkeit beim Aufarbeiten verloren. Ein materielles Defizit zwischen Ausgangsmaterialien und Produktgemisch steht damit in Einklang. Eine Chromatographie-Fraktion mit starken Methyl-Singulets bei  $\delta = 0.94, 1.24, 1.55$  und  $1.83$  gibt aber auch einen Hinweis auf eine Komplexität von Folgereaktionen des Isobutyronitril-Radikals **7j**<sup>-</sup> unter den speziellen Versuchsbedingungen.

Die Anionen von monosubstituierten Acetonitrilen reagierten ausschließlich oder überwiegend durch klassischen Carbonyl-Angriff auf **1** (Schema 3, Tab. 2, Vers. 15–18). Wir nehmen an, daß dabei das Epoxid **16** gebildet wird, das anschließend durch Deprotonierung (zu **24**) eliminative Ringspaltung zu **25** eingeht. Ob das offenkettige Acrylnitril **26** dann isoliert wird oder Ringschluß zum Iminobutenolid **27** eintritt, dürfte durch die Konfiguration von **25** entschieden werden. Nur das *Z*-Isomer kann cyclisieren. Die abschließliche Cyclisierung von **251** (Vers. 16) kann an einer Reversibilität (**24** → **25**) der eliminativen Ringspaltung lie-

Tab. 2. Reaktionen von Nitril-Anionen mit **1**<sup>a)</sup> bei Raumtemperatur

Vers.	Nu	Zeit	Produkte (% <sup>b)</sup> )
10	<b>7g</b>	15 min	89 <b>5</b> , 86 <b>6g</b>
11	<b>7h</b>	15 min	28 <b>5</b> , 30 <b>6h</b> <sup>c)</sup> , 7 <b>9h</b> <sup>d)</sup> , 17 <b>23</b> , 22 <b>1</b>
12	<b>7h</b>	24 h	32 <b>5</b> , 40 <b>6h</b> <sup>e)</sup> , 17 <b>9h</b> <sup>d)</sup> , 13 <b>23</b> , 0 <b>1</b>
13	<b>7i</b>	15 min	69 <b>5</b> , 67 <b>6i</b> <sup>g)</sup>
14	<b>7j</b>	15 min	70 <b>5</b> , (? <b>6j</b> ) <sup>h)</sup> , (? <b>9j</b> ) <sup>h)</sup>
15	<b>7k</b>	15 min	59 <b>26k</b> , 33 ( <b>27k</b> + <b>28k</b> )
16	<b>7l</b>	15 min	35 <b>5</b> , 56 <b>28l</b>
17	<b>7m</b>	15 min	77 <b>26m</b> , 21 ( <b>27m</b> + <b>28m</b> )
18	<b>7n</b>	15 min	≤ 4 <b>9n</b> , 77 <b>26n</b>

<sup>a)</sup> 15 mmol Nu<sup>-</sup> und 5 mmol **1** in 120 ml THF. — <sup>b)</sup> Berechnet nach Schema 1. — <sup>c)</sup> Zwei Isomere: 27% Isomer  $\alpha$  und 3% Isomer  $\beta$  in Vers. 11, 37%  $\alpha$  und 3%  $\beta$  in Vers. 12. — <sup>d)</sup> Nicht abgetrennt von  $\beta$ -**6h**. — <sup>e)</sup> Gemisch aus *meso*- und *rac*-Form. Das Mengenverhältnis 1:1 konnte wegen anderer Substanzen in den Chromatographie-Fractionen nur annähernd bestimmt werden. — <sup>f)</sup> Beim Aufarbeiten gingen flüchtige oder wasserlösliche Substanzen verloren. Die verbleibende Produkt-Mischung enthielt außer **5** eine Reihe unbekannter Produkte (siehe Text), darunter möglicherweise **6j** und **9j**.

gen, die in diesem speziellen Fall durch die besondere Stabilität von Nitril-Anion **24** bedingt wäre:  $pK_a$  von Phenylacetonitril wird durch *m*-CF<sub>3</sub> von 21.9 auf 19.2 gesenkt<sup>18</sup>. Umgekehrt sollte dann das völlige Ausbleiben der Iminolactonisierung bei **25n** mit einem besonders energiereichen **24n** zu erklären sein. Tatsächlich ist zu erwarten, daß der *ortho*-Substituent in **24n** eine coplanare Konformation und damit die ladungsstabilisierende Funktion des Arylrestes verhindert. Dann sollte die eliminative Ringöffnung von **24** primär immer (nahezu) ausschließlich *E*-**25** liefern. Die isolierten Acrylnitrile **26** zeigten in keinem Falle Anzeichen eines Isomeren. Die Iminobutenolide **27** wurden beim Aufarbeiten – vermutlich bei der Chromatographie – ganz oder teilweise zu den Butenoliden **28** hydrolysiert. Die vollständige Umwandlung **271** → **281** (Versuch 16) läßt sich mit dem starken Elektronensog der Trifluormethylgruppe erklären. In den anderen Fällen wurde die partielle Umwandlung angezeigt durch das Auftreten einer Lacton-Bande (IR) bei 1750 cm<sup>-1</sup>. Die Lactone **28k** und **28m** ließen sich nicht von den Iminolactonen **27k, m** abtrennen. Die beiden Iminolactone wurden durch basenkatalysierte Cyclisierung von **26k, m** unter Vermeidung der Chromatographie rein erhalten. Dabei ist anzunehmen, daß **26** über *trans*-**25** → **24** → *cis*-**25** cyclisiert. Damit im Einklang cyclisierte **26k** schneller als **26m**.

Das im Versuch 16 entsprechend den 35% **5** zu erwartende Dimer **6l** konnten wir nicht isolieren, aber möglicherweise <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch entdecken. Für das von uns in Versuch 15 nicht erhaltene Dimere **6k**, also die Stamm-Verbindung von **6l**, geben DeJongh et al. Protonensingulets bei  $\delta = 4.81$  und 4.84 (*meso*- und *rac*-Form) an<sup>34</sup>. Wir fanden ein Singulett bei  $\delta = 5.31$  für eine acide Gruppe (basenkatalysierter Austausch mit D<sub>2</sub>O). Die Tieffeld-Verschiebung relativ zu **6k** ist wohl mit dem Einfluß der beiden Trifluormethyl-Gruppen vereinbar. Der entsprechende Verschiebungs-Unterschied beträgt bei den monomeren Nitrilen (ArCH<sub>2</sub>CN) 0.16 ppm. Die Hauptmenge des zu erwartenden **6l** in Versuch 16 ist aber offensichtlich unter den basischen Reaktionsbedingungen nicht stabil. Cyanid-Abspaltung aus dem Anion **29l** (Schema 3) von **6l** ist direkt zu erwarten. Und ebenso ist zu erwarten, daß das dabei gebildete Diarylacrylnitril **30l** Michael-Addition eingeht. Das resultierende symmetrische Triarylglutardinitril **31l** muß sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum durch sein aliphatisches A<sub>2</sub>B-Spinsystem zu erkennen geben. Zwei entsprechende Teilspektren (Stereoisomere?) waren vorhanden (Hauptkomponente zuerst): **B** (Triplett) bei  $\delta = 4.12$  bzw. 3.51, **A** bei  $\delta = 3.25$  (symmetrisches Multipllett) bzw. 4.25 (Dublett). **31l** kann weiterhin durch HCN-Abspaltung in das  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Mononitril **32l** übergehen. Mit **32l** wären zwei gleichstarke Singulets bei  $\delta = 6.00$  (basenkatalysiert austauschbare Protonen) und 6.86 vereinbar. Die Fülle von möglichen Folgereaktionen macht die Nicht-Isolierung von **6l** verständlich. Weitere Protonen-Signale zwischen  $\delta = 7.8$  und 8.3 scheinen auf Trifluormethylbenzoyl-Gruppierungen hinzuweisen, die aus entsprechenden Nitril-Anionen durch Luft-Oxidation beim Aufarbeiten entstehen können. Die dazu notwendige Acidität der betreffenden Nitrile dürfte minde-

stens bei **32l** gegeben sein. Das IR-Spektrum der betreffenden Chromatographie-Fraktion läßt allerdings eine Carbonylbande bestenfalls ahnen (1725–1750 cm<sup>-1</sup>), Nitrilbanden, die nicht dem NuH zuzuschreiben sind, zeigen sich bei 2255, 2250 und 2230 cm<sup>-1</sup>.

Zur Konkurrenz zwischen nucleophilem Angriff und SET-Reaktion ergeben die Anionen der monosubstituierten Acetonitrile (Vers. 15–18) ein unklares Bild. Nur bei **7l**<sup>-</sup>, also dem energieärmsten Carbanion, wurde die reduktive Entbromierung von **1** (35% **5**) gefunden. Darüber hinaus weist nur noch **9n** in Versuch 18 auf eine geringfügige Beteiligung einer SET-Reaktion hin. Das Dominieren der Hetero-Kombination von Nu' mit **3** (zu **9**) in Versuch 18 über die Selbstkombination von Nu' könnte analog **7h'** in Versuch 11 und 12 (siehe oben) durch eine Lithium-Koordination gleichzeitig an Carbonyl-Sauerstoff und *ortho*-Methoxy-Sauerstoff bedingt sein. Die im Vergleich zum nucleophilen Angriff geringere Empfindlichkeit des eigentlichen SET-Schrittes gegen sterische Effekte ist deutlich beim Gegenüberstellen der Versuche 15–18 zu 10–14. Vielleicht verursacht auch der *ortho*-Substituent in **7n**<sup>-</sup> eine gewisse sterische Verlangsamung des nucleophilen Angriffs zugunsten eines SET-Beitrages. Das sterische Argument ist aber bei **7l**<sup>-</sup> nicht anwendbar. Besonders unerklärlich ist der Einfluß des *meta*-Trifluormethyl-Substituenten (**7l**<sup>-</sup>) im Vergleich zur *para*-Methoxy-Substitution, d. h. zur *capto*-dativen Substitution in **7m**<sup>-</sup>. Aus den Basizitäten und Oxidationspotentialen (beides in DMSO, Lithium als Gegenion) von **7l**<sup>-</sup> und **7m**<sup>-</sup> leiteten Bordwell und Bausch<sup>18</sup> eine erschwerte Radikal-Bildung bei **7l**<sup>-</sup> und eine erleichterte bei **7m**<sup>-</sup> ab. Das steht im direkten Gegensatz zu unseren Resultaten. Uns drängt sich daher der Verdacht auf, daß bei den hier untersuchten Carbanionen das Reaktionsverhalten stärker von einer Beschleunigung oder Verlangsamung des nucleophilen Angriffs bestimmt wird als vom Reduktionsvermögen<sup>35</sup>. Dabei darf nicht außer Acht gelassen werden, daß bei **1** die sterische Hinderung einer Carbonyl-Reaktion recht stark sein muß. Und es darf nicht übersehen werden, daß die Nucleophilie bei Carbonyl-Angriff nicht gleichzusetzen ist mit einer S<sub>N</sub>2-Nucleophilie.

Die Untersuchungen wurden dankenswerterweise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für die hilfreiche Kooperation bei NMR-Problemen danken wir Herrn Dr. G. Schilling und Frau G. Baumann.

## Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 283. – NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): Bruker HX-90 E (90 MHz) und W 250 (250 MHz). – MS (80 eV): Varian MAT 311. – Chromatographie: Kieselgel 0.063–0.2 mm Macherey-Nagel oder Merck, Elution A = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether (50–70°C) (1:1), Elution B = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. – DC: Aluminiumfolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> Merck, Detektion durch Fluoreszenz-Verhinderung oder mittels Iodkammer.

Alle Umsetzungen wurden in trockenem THF unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff (reinst) unter ständigem Rühren durchgeführt.

*Allgemeine Methode:* Zu einer ausgefrorenen (flüssiger Stickstoff) Lösung von 16–17.5 mmol (6.5 mmol in Vers. 8) NuH in 100 ml

THF wurden 15 mmol (5 mmol in Vers. 8) *n*-Butyllithium (*n*-Hexan-Lösung, ca. 1.5 M) gegeben. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. ließ man eine Lösung von 5 mmol 1 20 ml THF so schnell wie möglich (ca. 5 s) aus einem Tropftrichter zufließen. Davon abweichend wurde in Versuch 6 und 9 vor dem Zufließenlassen der 1-Lösung mit Aceton/Trockeneis auf etwa  $-65^{\circ}\text{C}$  (Innentemperatur) abgekühlt. Bei allen Versuchen wurden nach der angegebenen Zeit (Tab. 1 und 2) 1–2 ml Eisessig zugesetzt, und erst danach wurde das Schutzgas entfernt. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, die Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen und dann chromatographiert; Säulenfüllung  $3.5\text{ cm} \times 45\text{ cm}$ , Elution A oder B.

**Versuch 1:** Abweichend von der allgemeinen Methode wurde nach dem Eindampfen der Reaktionslösung und Aufnehmen des Rückstands in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  schwerlösliches **13** (988 mg, Schmp.  $185-187^{\circ}\text{C}$ ) abgesaugt. Chromatographie (A) des Filtrates lieferte zuerst 2.815 g Gemisch und dann nacheinander 525 mg (71%) **5**, 59 mg (3%) **14** und 176 mg (7%)  $\text{Ph}_3\text{COH}$  (Schmp.  $160-162^{\circ}\text{C}$ ). Die Mischung bestand ( $^1\text{H-NMR}$ , 250 MHz) aus 2.239 mg Triphenylmethan (**7a-H**), 448 mg (18%) **8** (ber. für  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}$   $m/z$  486.2349, gef. 486.2350) und 128 mg **13** (zusammen 1.16 g entsprechend 43%).

**2-Methyl-1,4,4,4-tetraphenyl-1-butanon (14):** Schmp.  $176-178^{\circ}\text{C}$  (Petrolether/Benzol). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1685\text{ cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz):  $\delta = 1.11$  (d,  $J = 6.7\text{ Hz}$ , Me), 2.85 (dd,  $J = 5.1$ ; 17.2 Hz, 1H von  $\text{CH}_2$ ), 3.47–3.61 (m, CO–CH und 1H von  $\text{CH}_2$ ), 7.03–7.10 (m, 3 arom. H), 7.11–7.19 (m, 6 arom. H), 7.22–7.31 (m, 8 arom. H), 7.38–7.46 (m, *p*-H von PhCO), 7.48–7.54 (m, 2 *o*-H von PhCO).

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}$  (390.5) Ber. C 89.19 H 6.71 Gef. C 88.90 H 6.90

**Versuch 2:** Chromatographie (B) lieferte 2.288 g Gemisch a, 309 mg Gemisch b, 105 mg Gemisch c und 398 mg **5**. Elution mit Ethylacetat ergab schließlich 227 mg (21%) **17**. Die Gemische wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (90 MHz) analysiert. Gemisch a: 1.044 g Diphenylmethan (**7b-H**) und 1.244 g **6b**. Gemisch b: 98 mg **7b-H**, 98 mg **6b** (zusammen also 1.342 g, entsprechend 80%) und 113 mg **9b**. Gemisch c: 56 mg **9b** (zusammen also 169 mg, entsprechend 11%), 17 mg (1%) **16b** und 32 mg **5** (zusammen also 430 mg, entsprechend 58%). Aus Gemisch a wurde durch Auswaschen des flüssigen **7b-H** mit Ethanol reines **6b** erhalten: Schmp.  $211^{\circ}\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz):  $\delta = 4.76$  (s, CHCH), 6.90–7.28 (m, 20 arom. H). – MS ( $150^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 334 (0.9), 167 (100).

**2,2-Dimethyl-1,3,3-triphenyl-1-propanon (9b)**, nur im Gemisch mit dem isomeren **16b**, Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1679\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz):  $\delta = 1.41$  (s,  $\text{CMe}_2$ ), 4.73 (s, CO–C–CH), 7.10–7.42 (m, 15 arom. H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}$  (314.4) Ber. C 87.86 H 7.05 Gef. C 87.85 H 7.07

**2-Benzhydryl-3,3-dimethyl-2-phenyloxiran (16b)**, nur im Gemisch mit dem isomeren **9b**, Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz):  $\delta = 1.09$  (s, Me), 1.68 (s, Me), 4.55 (s, O–C–CH), arom. H im Gemisch nicht identifizierbar.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}$  (314.4) Ber. C 87.86 H 7.05 Gef. C 87.85 H 7.07

**2,5,5-Trimethyl-4-phenyl-1,3-dioxolan-4-ol (17) oder (bzw. im Tautomerie-Gleichgewicht mit) 1,3,3-Trimethyl-4-oxo-4-phenyl-2-oxa-1-butanol:** Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3470\text{ cm}^{-1}$  (OH), 1675 (C=O, siehe Text). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz):  $\delta = 1.20$  (d,  $J = 6.5\text{ Hz}$ , O–CMe–O), 1.332 (s, 1 Me von  $\text{CMe}_2$ ), 1.327 (s, 1 Me von  $\text{CMe}_2$ ), 4.13 (q,  $J = 6.5\text{ Hz}$ , O–CH–O), OH nicht erkennbar (im 60 MHz-Spektrum bei  $\delta = 2.80$  als breites s), 7.35–7.55 (m, 3 arom. H), 7.63–7.68 (m, 2 arom. H). – MS: für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$  ber.  $m/z = 208.1099$ , gef. 208.1099.

**Versuch 3:** Chromatographie (A) lieferte 2.162 g Gemisch, 185 mg **6c** (Schmp.  $246-247^{\circ}\text{C}$ , Lit.<sup>36</sup>  $246^{\circ}\text{C}$ , DC- und  $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit authentischem Material), 324 mg (21%) **9c** und 427 mg **5**. Elution mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergab 116 mg **5** (zusammen also 543 mg entsprechend 73%). Das Gemisch enthielt ( $^1\text{H-NMR}$ , 90 MHz) 1.196 g Fluoren (**7c-H**) und 966 mg **6c** (zusammen also 1.152 g entsprechend 70%).

**2-(9-Fluorenyl)-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (9c):** Schmp.  $70-71^{\circ}\text{C}$  (Petrolether  $50-70^{\circ}\text{C}$ ). – IR:  $\tilde{\nu} = 1682\text{ cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.16$  (s,  $\text{CMe}_2$ ), 4.97 (s, 9-H), 7.20–7.29 (m, 2 arom. H), 7.30–7.53 (m, 7 arom. H), 7.70–7.78 (m, 4 arom. H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$  (312.4) Ber. C 88.43 H 6.45 Gef. C 88.05 H 6.59

Die Stabilität von **9c** unter den Versuchsbedingungen wurde überprüft, indem entsprechend der Allgemeinen Methode 280 mg (1.7 mmol) **7c-H** und 1.3 mmol Butyllithium in 50 ml THF mit einer Lösung von 249 mg (0.8 mmol) **9c** in 15 ml THF 45 min umgesetzt wurde. Nach Aufarbeitung und DC (Fließmittel A) zeigte das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (90 MHz) ausschließlich **7c-H** und **9c** an.

**Versuch 4:** Chromatographie (A) ergab 2.324 g Gemisch a, 59 mg **6d**, 68 mg (4%) **9d** und 634 mg (86%) **5**. Erneute Chromatographie ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether 1:5) von Gemisch a lieferte 841 mg 9-Methylfluoren (**7d-H**), 60 mg Gemisch b und 1.295 g **6d**. Gemisch b enthielt ( $^1\text{H-NMR}$ , 90 MHz) 30 mg **7d-H** und 30 mg **6d** (zusammen also 1.384 g entsprechend 77%).

**6d:** Schmp.  $213-214^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>37</sup>  $217-218^{\circ}\text{C}$ ,  $209^{\circ}\text{C}$ ). – MS ( $150^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 358 (2.6), 179 (100). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, Lit.<sup>37</sup> nur schwach aufgelöste und fehlerhafte 60 MHz-Daten):  $\delta = 1.89$  (s, 2 Me), 6.79 ( $m_c$ , 4H: 1, 1', 8, 8'), Zuordnung durch Entkoppelung), 7.01 ( $m_c$ , 4H: 2, 2', 7, 7'), 7.17 ( $m_c$ , 4H: 3, 3', 6, 6'), 7.40 ( $m_c$ , 4H: 4, 4', 5, 5').

$\text{C}_{28}\text{H}_{22}$  (358.5) Ber. C 93.82 H 6.18 Gef. C 93.65 H 6.41

**2-Methyl-2-(9-methyl-9-fluorenyl)-1-phenyl-1-propanon (9d):** Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu} = 1675\text{ cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz):  $\delta = 1.12$  (s,  $\text{CMe}_2$ ), 1.83 (s, 9-Me), 6.79 ( $m_c$ , 2H: 1, 8), 7.27–7.50 (m, 7 arom. H, 4 von Fluoren, *m*- und *p*-H von Benzoyl), 7.57–7.78 (m, 4H, 2 *o*-H von Benzoyl, 2H von Fluoren).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}$  (326.4) Ber. C 88.31 H 6.79 Gef. C 88.29 H 6.83

**Versuch 5:** Chromatographie (A) lieferte 2.589 g Gemisch a, 222 mg **6e**, 246 mg Gemisch b und 538 mg **5**. Die Gemische wurden  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (90 MHz) analysiert. Gemisch a enthielt 936 mg Xanthen (**7e-H**) und 1.653 g **6e** (zusammen also 1.875 g, entsprechend 100%). Gemisch b enthielt 173 mg **5** (zusammen also 711 mg, entsprechend 96%) und 73 mg (4%) **21e** (identifiziert durch Vergleich mit authentischem Material).

**6e:** Schmp.  $209^{\circ}\text{C}$  (Lit.<sup>38</sup>  $209^{\circ}\text{C}$ ). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1266\text{ cm}^{-1}$ , 1260 (beide C–O–C). – MS ( $170^{\circ}\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 362 (0.35), 181 (100). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz, vgl. Lit.<sup>39</sup>):  $\delta = 4.19$  (s, 2H: 9, 9'), 6.65 ( $m_c$ , 4H: 1, 1', 8, 8'), 6.86 ( $m_c$ , 4H: 4, 4', 5, 5'), 6.92 ( $m_c$ , 4H: 3, 3', 6, 6'), 7.20 ( $m_c$ , 4H: 2, 2', 7, 7').

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (362.4) Ber. C 86.16 H 5.01 Gef. C 86.35 H 4.95

**Herstellung von authentischem 21e:** Entsprechend der allgemeinen Methode wurden 2.00 g (11 mmol) **7e-H** und 10 mmol Butyllithium in 100 ml THF mit einer Lösung von 740 mg (5 mmol) **5** in 20 ml THF umgesetzt. Nach 20 s wurde mit Eisessig versetzt. Chromatographie (A) lieferte 1.066 g **7e-H** und 1.570 g eines Gemisches aus ( $^1\text{H-NMR}$ , 250 MHz) 1.502 g (91%) **21e** und 68 mg (9%) **5**. Auswaschen mit *n*-Pentan entfernte **5**.

**2-Methyl-1-phenyl-1-(9-xanthy)-1-propanol (21e):** Schmp.  $73-75^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3565\text{ cm}^{-1}$  (OH), 1260 (C–O–C). –  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz):  $\delta = 0.71$  (d,  $J = 6.8\text{ Hz}$ , 1 Me), 1.36 (d,  $J = 6.6$

Hz, 1 Me), 1.99 (s, OH), 2.53 (sept.,  $J = 6.7$  Hz, O—C—CH), 4.54 (s, 9-H von Xanthy), 6.40 (m, 2 o-H von Ph), 6.80 (m, 2 arom. H), 6.92–7.03 (m, 2 arom. H), 7.03–7.28 (m, 5 arom. H), 7.31 (m, 1 arom. H), 7.40 (m, 1 arom. H).

$C_{23}H_{22}O_2$  (330.4) Ber. C 83.60 H 6.71 Gef. C 83.48 H 6.96

**Versuch 6:** Chromatographie ( $CH_2Cl_2$ /Petrolether 1:3) ergab 1.150 g **7e-H**, 83 mg Gemisch a, 772 mg **6e** und 523 mg Gemisch b. Anschließende Elution A lieferte 236 mg Gemisch c, Elution B 406 mg Gemisch d. Erneute Chromatographie (3 cm × 18 cm, A) von Gemisch d lieferte 184 mg **9e** und 134 mg unbekannte Produkte. Die Gemische a–c wurden  $^1H$ -NMR-spektroskopisch (250 MHz, 90 MHz bei a) analysiert. Gemisch a enthielt 64 mg **7e-H** und 19 mg **6e** (zusammen also 791 mg, entsprechend 44%). Gemisch b enthielt 307 mg (41%) **5** und 216 mg **9e**. Gemisch c enthielt 215 mg **9e** (zusammen also 615 mg, entsprechend 38%) und 21 mg (1%) **21e**. **9e** ließ sich aus Gemisch b durch Waschen mit *n*-Pentan rein erhalten.

**2-Methyl-1-phenyl-2-(9-xanthy)-1-propanon (9e):** Schmp. 139–141 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1663$   $cm^{-1}$  (C=O), 1261 (C—O—C). —  $^1H$ -NMR (250 MHz):  $\delta = 1.08$  (s,  $CM_2$ ), 4.78 (s, 9-H von Xanthy), 7.04 (m, 4 arom. H), 7.10–7.43 (m, 9 arom. H).

$C_{23}H_{20}O_2$  (328.4) Ber. C 84.12 H 6.14 Gef. C 83.97 H 6.11

Die Stabilität von **9e** unter den Versuchsbedingungen wurde in der bei **9c** beschriebenen Weise festgestellt [219 mg (1.2 mmol) **7e-H** und 1.0 mmol Butyllithium in 30 ml THF, 100 mg (0.3 mmol) **9e** in 15 ml THF, 15 min].

**Versuch 7:** Vor der Chromatographie wurden aus der  $CH_2Cl_2$ -Lösung 33 mg **A** abgesaugt. Chromatographie (A) ergab 2.57 g Gemisch a und 452 mg **9,10-Dihydroanthracen (7f-H)**. Elution B lieferte 50 mg Gemisch b und 592 mg **5**. Die Gemische wurden  $^1H$ -NMR-spektroskopisch analysiert. Gemisch a (90 MHz) enthielt 1.817 mg **7f-H** und 753 mg **A**. Gemisch b (250 MHz) enthielt 43 mg **21f** (identifiziert durch Vergleich mit authentischem Material), 4 mg **A** (zusammen also 790 mg, entsprechend 89%) und 3 mg **5** (zusammen also 595 mg, entsprechend 80%).

**Herstellung von authentischem 21f:** Analog der Herstellung von **21e**. Chromatographie (A) lieferte 901 mg **7f-H**, 1.318 g **21f** und 209 mg Gemisch, das lt.  $^1H$ -NMR (250 MHz) aus 40 mg (5%) **5** und 169 mg **21f** (zusammen also 1.487 mg, entsprechend 91%) bestand.

**1-(9,10-Dihydro-9-anthryl)-2-methyl-1-phenyl-1-propanol (21f):** Schmp. 84–86 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3585$   $cm^{-1}$ , 3570 (beide OH). —  $^1H$ -NMR (250 MHz):  $\delta = 0.70$  (d,  $J = 6.8$  Hz, 1 Me), 1.53 (d,  $J = 6.5$  Hz, 1 Me), 1.71 (d br,  $J = 18.8$  Hz, 10-H pseudo-ax), 2.26 (s, OH), 2.68 (m, sept-ähnlich, O—C—C—CH), 3.11 (d,  $J = 18.9$  Hz, 10-H pseudo-eq), 4.65 (s, 9-H), 6.10–6.70 (m, 2 arom. H), 6.88–7.04 (m, 4 arom. H), 7.10–7.32 (m, 5 arom. H), 7.41–7.52 (m, 2 arom. H).

$C_{24}H_{24}O$  (328.4) Ber. C 87.76 H 7.36 Gef. C 88.07 H 7.36

**Versuch 8:** Chromatographie (Benzol) ergab 890 mg Gemisch a, 137 mg Gemisch b, 559 mg **1**, 26 mg Gemisch c, 72 mg **9f**, 206 mg Gemisch d und 81 mg **5**. Die Gemische wurden  $^1H$ -NMR-spektroskopisch (90 MHz) analysiert. Gemisch a enthielt 358 mg **7f-H**, 106 mg **A** und 425 mg (24%) **6f** (rein erhalten und charakterisiert in Versuch 9). Gemisch b enthielt 54 mg **7f-H**, 20 mg **A** (zusammen also 126 mg, entsprechend 14%) und 63 mg **1**. Gemisch c enthielt 6 mg **1** (zusammen also 628 mg, entsprechend 55%) und 20 mg **9f**. Gemisch d enthielt 183 mg **5** (zusammen also 264 mg, entsprechend 36%) und 23 mg **9f** (zusammen also 115 mg, entsprechend 7%).

**2-(9,10-Dihydro-9-anthryl)-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (9f):** Schmp. 96–98 °C (*n*-Pentan). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1658$   $cm^{-1}$

(C=O). —  $^1H$ -NMR (250 MHz):  $\delta = 1.10$  (s,  $CM_2$ ), 3.85 (d,  $J = 19.4$  Hz, 10-H pseudo-ax), 4.27 (d,  $J = 19.5$  Hz, 10-H pseudo-eq), 4.80 (s, 9-H), 6.98 (m, 2 arom. H), 7.10–7.40 (m, 11 arom. H).

$C_{24}H_{22}O$  (326.4) Ber. C 88.30 H 6.79 Gef. C 88.10 H 6.90

**Versuch 9:** Chromatographie (A) ergab 2.130 g Gemisch a und 116 mg Gemisch b. Elution B lieferte dann 650 mg Gemisch c und 37 mg **5**. Die Gemische wurden durch  $^1H$ -NMR (250 MHz) analysiert. Gemisch a (90 MHz) enthielt 1.040 g **7f-H**, 400 mg (45%) **A** und 690 mg (39%) **6f**. Gemisch b enthielt 16 mg **5**, 73 mg **9f** und 26 mg (2%) **21f**. Gemisch c enthielt 494 mg **5** (zusammen also 547 mg, entsprechend 74%) und 156 mg **9f** (zusammen also 229 mg, entsprechend 14%). Gemisch a wurde zweimal mit Benzol digeriert. Die zurückbleibenden Kristalle lieferten nach Umkristallisieren aus Benzol 230 mg reines **6f**.

**9,9',10,10'-Tetrahydro-9,9'-bianthracen (6f):** Schmp. 262 °C (Lit.<sup>40</sup> 255 °C, Lit.<sup>21</sup> enthält mit 157 °C offenbar einen Druckfehler). — MS (160 °C):  $m/z$  (%) = 179 (100). —  $^1H$ -NMR (250 MHz):  $\delta = 2.35$  (d br,  $J = 19.0$  Hz, 10- und 10'-H, beide pseudo-ax), 3.33 (d,  $J = 19.0$  Hz, 10- und 10'-H, beide pseudo-eq), 4.39 (s, 9- und 9'-H), 6.77 (m, 4H: 1, 1', 8, 8'), 7.03 (m, t-ähnlich, 8 arom. H), 7.10–7.20 (m, 4 arom. H).

$C_{28}H_{22}$  (358.5) Ber. C 93.81 H 6.19 Gef. C 93.77 H 6.34

**Versuch 10:** Chromatographie (B) ergab 529 mg **6g**, 2.208 g Gemisch a und 788 mg Gemisch b. Die Gemische wurden  $^1H$ -NMR-spektroskopisch (90 MHz) analysiert. Gemisch a enthielt 933 mg **7g-H**, 1.126 g **6g** (zusammen also 1.655 g, entsprechend 86%) und 149 mg **5**. Gemisch b enthielt 278 mg **7g-H** und 510 mg **5** (zusammen also 659 mg, entsprechend 89%).

**6g:** Schmp. 202–205 °C (Lit.<sup>41</sup> 204–205 °C). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2220$   $cm^{-1}$  (CN). — MS (300 °C):  $m/z$  (%) = 384 (0.12), 192 (100), 165 (84). —  $^1H$ -NMR (90 MHz):  $\delta = 7.27$  (s).

$C_{28}H_{20}N_2$  (384.5) Ber. C 87.47 H 5.24 N 7.28  
Gef. C 87.69 H 5.13 N 7.44

**Versuch 11:** Chromatographie (B) ergab 254 mg (22%) **1**, 205 mg (28%) **5** und 517 mg  **$\alpha$ -6h**. Elution mit Ethylacetat lieferte 553 mg Gemisch a und 2.047 g Gemisch b. Die Gemische wurden  $^1H$ -NMR-spektroskopisch (90 MHz) analysiert. Gemisch a enthielt 310 mg Phenyl-2-pyridylacetoneitril (**7h-H**), 51 mg (3%)  **$\beta$ -6h**, 120 mg (7%) **9h** und 72 mg **23**. Gemisch b enthielt 1.981 g **7h-H** und 66 mg **23** (zusammen also 138 mg, entsprechend 17%).  **$\beta$ -6h** und **9h** werden in Versuch 12 beschrieben.

**rac(?)-2,3-Diphenyl-2,3-di-(2-pyridyl)succinodinitril ( $\alpha$ -6h):** Schmp. 194–196 °C (Lit.<sup>31</sup> 198–199 °C, Lit.<sup>32</sup> 195 °C). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 2250$   $cm^{-1}$  (CN). — MS (180 °C):  $m/z$  (%) = 386 (24), 193 (100). —  $^1H$ -NMR (250 MHz):  $\delta = 6.91$ –6.98 (m, 4 o-H von 2 Ph), 7.20–7.31 (m, 6H: *m*-H von 2 Ph und 5-H von 2 Py), 7.45–7.55 (m, 2H: *p*-H von 2 Ph), 7.61 (m, 2H: 3-H von 2 Py), 7.78 (m, 2H: 4-H von 2 Py), 8.29 (m, 2H: 6-H von 2 Py).

Authentisches **23** wurde nach Lit.<sup>42</sup> hergestellt. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3470$   $cm^{-1}$  (OH), 1678 (C=O). —  $^1H$ -NMR (90 MHz):  $\delta = 1.62$  (s,  $CM_2$ ), 4.09 (s br, OH), 7.22–7.55 (m, *m*- und *p*-H von Ph), 7.82–8.00 (m, *o*-H von Ph).

**Versuch 12:** Chromatographie (B) lieferte 235 mg (32%) **5**, 712 mg (37%)  **$\alpha$ -6h** und 691 mg Gemisch. Mit Ethylacetat wurden 1.796 g erhalten. Das Gemisch enthielt lt.  $^1H$ -NMR (250 MHz) 64 mg (3%)  **$\beta$ -6h**, 289 mg (17%) **9h**, 108 mg (13%) **23** und 230 mg **7h-H**. Durch mehrmaliges Umkristallisieren dieses Gemisches aus Petrolether/Benzol konnten 73 mg binäres Gemisch (ca. 1:2) aus  **$\beta$ -6h** und **9h** erhalten werden. Die nachfolgende Charakterisierung beider Produkte basiert auf diesem Gemisch.

*meso*(?)-2,3-Diphenyl-2,3-di(2-pyridyl)succinodinitril (**β-6h**): Nur im Gemisch mit **9h** isoliert. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2240 cm<sup>-1</sup> (CN). — MS (152°C): *m/z* (%) = 386 (16), 193 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz):  $\delta$  = 6.99–7.07 (m, 4 arom. H), 7.10–7.17 (m, 2 arom. H), 7.70–7.76 (m, 2 arom. H), 8.32–8.38 (m, 2 arom. H), die fehlenden arom. H wahrscheinlich bei 7.18–7.28 (m) und bei 7.29–7.38 (m). — Molmasse (MS) ber. für C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> 386.1539, gef. 386.1547.

3,3-Dimethyl-4-oxo-2,4-diphenyl-2-(2-pyridyl)butyronitril (**9h**): Nur im Gemisch mit **β-6h** isoliert. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2240 cm<sup>-1</sup> (CN), 1683 (C=O). — MS (114°C): *m/z* (%) = 340 (4), 325 (8), 235 (6), 209 (11), 193 (20), 105 (100). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz):  $\delta$  = 1.33 (s, 1 Me), 1.55 (s, 1 Me), 7.38–7.47 (m, 3 arom. H), 7.52–7.58 (m, 1 arom. H), 7.61–7.70 (m, 2 arom. H), 8.50–8.56 (m, 1 H: 6-H von Py), restliche arom. H vermutlich bei 7.18–7.38 (m). — Molmasse (MS) ber. für C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O 340.1583, gef. 340.1590.

Versuch 13: Chromatographie (B) ergab 579 mg Gemisch a, 1.012 g Gemisch b, 439 mg Gemisch c, 329 mg **5** und 144 mg Gemisch d. Elution mit Ethylacetat lieferte 144 mg Gemisch e. Gemisch d und e bestanden aus nicht identifizierbaren Verbindungen. Gemisch a hinterließ beim Waschen mit Ethanol 111 mg *meso*-**6i**. Gemisch c ergab nach Waschen mit Ethanol 47 mg **6i** als 1:2-Gemisch aus *meso*- und *rac*-**6i**. Diese 47 mg wurden zur Charakterisierung von *rac*-**6i** verwendet. Die Mutterlaugen der Gemische a und c wurden eingedampft und mit Gemisch b vereinigt. Diese vereinigten Gemische enthielten lt. <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz) 888 mg 2-Phenylbutyronitril (**7i-H**), 183 mg **5** (zusammen also 512 mg, entsprechend 69%) und 801 mg **6i** (beide Isomere, zusammen also 959 mg, entsprechend 67% **6i** im Gesamtverhältnis der Isomeren von etwa 1:1).

*meso*-2,3-Diethyl-2,3-diphenylsuccinodinitril (*meso*-**6i**): Schmp. 175–176°C (Lit.<sup>33</sup>) 174–175°C). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2240 cm<sup>-1</sup> (CN). — MS (85°C): *m/z* (%) = 288 (0.6), 145 (100), 144 (81). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz):  $\delta$  = 0.81 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 Me), 1.83 (m<sub>c</sub>, je 1 H von 2 CH<sub>2</sub>), 2.43 (m<sub>c</sub>, je 1 H von 2 CH<sub>2</sub>), 7.53–7.62 (m, *o*-H von 2 Ph), 7.38–7.53 (m, *m*- und *p*-H von 2 Ph). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, im Gemisch mit *rac*-**6i**):  $\delta$  = 0.53 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 Me), 1.64 (m<sub>c</sub>, je 1 H von 2 CH<sub>2</sub>), 2.10 (m<sub>c</sub>, je 1 H von 2 CH<sub>2</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (288.4) Ber. C 83.29 H 6.99 N 9.71  
Gef. C 83.30 H 6.89 N 9.64

*rac*-2,3-Diethyl-2,3-diphenylsuccinodinitril (*rac*-**6i**): Nur im 1:2-Gemisch mit *meso*-**6i**. Schmp. 116–125°C (Lit.<sup>33</sup>) 117–118°C). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2240 cm<sup>-1</sup> (CN). — <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz):  $\delta$  = 0.96 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 Me), 2.51 (q, *J* = 7.3 Hz, 2 CH<sub>2</sub>), 7.02–7.11 (m, *o*-H von 2 Ph), 7.12–7.26 (m, *m*- und *p*-H von 2 Ph). — <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 0.72 (t, *J* = 7.2 Hz, 2 Me), 2.15 (m<sub>c</sub>, je 1 H von 2 CH<sub>2</sub>), 2.22 (m<sub>c</sub>, je 1 H von 2 CH<sub>2</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub> (288.4) Ber. C 83.29 H 6.99 N 9.71  
Gef. C 83.40 H 7.18 N 9.66

Versuch 14: Chromatographie (B) lieferte 94 mg Gemisch a, 520 mg (70%) **5** und 357 mg Gemisch b. Elution mit Ethylacetat ergab 220 mg Gemisch c. Die drei Gemische bestanden aus nicht identifizierbaren Produkten.

Versuch 15: Chromatographie (B) ergab 426 mg Phenylacetoneitril (**7k-H**), 920 mg Gemisch a und 580 mg **26k**. Mit Ethylacetat wurde 413 mg Gemisch b eluiert. Ethanol eluierte 68 mg Gemisch c. Die Gemische wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (90 MHz) analysiert. Gemisch a enthielt 766 mg **7k-H** und 154 mg **26k**. Gemisch b enthielt 39 mg **26k** (zusammen also 773 mg, entsprechend 59%) und 374 mg nicht näher analysierbares Gemisch aus **27k** und **28k**. Gemisch c bestand aus **27k** und **28k**, so daß insgesamt 442 mg

(33%) **27k** und **28k** erhalten wurden. Die Anwesenheit von **28k** zeigte sich durch die Lacton-Bande im IR bei 1750 cm<sup>-1</sup> an, die Anwesenheit von **27k** durch die Iminolacton-Bande. Reines **27k** wurde auf anderem Wege erhalten (s. u.).

4-Hydroxy-4-methyl-2,3-diphenyl-2-pentennitril (**26k**): Schmp. 130–131°C (Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3520 cm<sup>-1</sup> (OH), 2215 s (CN). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz):  $\delta$  = 1.31 (s, 2 Me), 1.44 (s br, OH), 7.41 (s br, 2 Ph).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO (263.3) Ber. C 82.09 H 6.51 N 5.32  
Gef. C 81.93 H 6.63 N 5.16

5,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-2(5H)-furanon (**28k**): Nur im Gemisch mit **27k**. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1750 cm<sup>-1</sup> (C=O).

Herstellung von reinem **27k** aus **26k**: Bei 50°C (Innentemperatur) wurden 25 ml wasserfreier *tert*-Butylalkohol mit 75 mg (2.5 mmol) Natriumhydrid-Dispersion (80proz. in Mineralöl) versetzt. Nach Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung (35 min) wurden 198 mg (0.75 mmol) **26k** zugesetzt. Nach weiteren 60 min bei 50°C (DC-Kontrolle zeigte bereits nach 15 min das Verschwinden von **26k** an) wurde 1 ml Wasser zugegeben und eingedampft. Aufnahmen des Rückstandes in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Waschen mit Wasser und erneutes Eindampfen hinterließen 220 mg mit Mineralöl verunreinigtes **27k**, das lt. IR frei von **28k** war. Umkristallisieren aus Petrolether/Benzol ergab reines **27k**.

5,5-Dimethyl-3,4-diphenyl-2(5H)-furanimin (**27k**): Schmp. 148–149°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3335 cm<sup>-1</sup> (NH), 1678 (C=N), 1655 (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz):  $\delta$  = 1.57 (s, 2 Me), 6.41 (s br, NH), 7.00–7.32 (10 arom. H).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO (263.3) Ber. C 82.09 H 6.51 N 5.32  
Gef. C 82.24 H 6.63 N 5.41

Versuch 16: Chromatographie (B) lieferte 48 mg Gemisch a, 437 mg Gemisch b, 2.122 g Gemisch c und 930 mg (56%) **28i**. Die Gemische wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (90 MHz) analysiert. Gemisch a enthielt nicht identifizierte Verbindungen, darunter möglicherweise **31i** (siehe Allgemeinen Teil). Gemisch b bestand hauptsächlich aus [3-(Trifluormethyl)phenyl]acetoneitril (**7i-H**). Gemisch c enthielt 1.863 g **7i-H** und 259 mg (35%) **5**. Erneute Chromatographie (3 cm × 18 cm, Chloroform) von Gemisch b lieferte 161 mg Gemisch d und 205 mg Gemisch e, das hauptsächlich aus **7i-H** bestand. Gemisch d könnte lt. <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz) **6i**, **31i** und **32i** enthalten haben (siehe Allgemeinen Teil).

5,5-Dimethyl-4-phenyl-3-[3-(trifluormethyl)phenyl]2(5H)-furanon (**28i**): Schmp. 104–106°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1756 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1752 sh (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz):  $\delta$  = 1.62 (s, 2 Me), 7.05–7.26 (m, 2 arom. H), 7.26–7.48 (m, 5 arom. H), 7.48–7.68 (m, 2 arom. H).

C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (332.3) Ber. C 68.67 H 4.55 Gef. C 68.89 H 4.61

Versuch 17: Chromatographie (B) ergab 1.430 g (4-Methoxyphenyl)acetoneitril (**7m-H**). Elution mit Ethylacetat lieferte 1.298 g Gemisch a und 133 mg Gemisch b. Die Gemische wurden <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (90 MHz) analysiert. Gemisch a enthielt 1.125 g (77%) **26m** und 173 mg nicht näher analysierbare Mischung von **27m** und **28m**. Gemisch b bestand aus **27m** und **28m**, so daß insgesamt 306 mg (21%) **27m** + **28m** erhalten wurden. Die Anwesenheit von **28m** zeigte sich durch die Lacton-Bande im IR bei 1750 cm<sup>-1</sup> an, die Anwesenheit von **27m** durch die Iminolacton-Bande. Reines **27m** wurde auf anderem Wege erhalten (s. u.).

4-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-4-methyl-3-phenyl-2-pentennitril (**26m**): Schmp. 147–148°C (Petrolether/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3500 cm<sup>-1</sup> (OH), 2210 s (CN), 1249 (Ar–O–C). — <sup>1</sup>H-NMR

(90 MHz):  $\delta = 1.32$  (s,  $\text{CMe}_2$ ), 1.57 (s br, OH), 3.82 (s, OMe), 6.94 (m, 2H: *m*-H von  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ ), 7.12–7.48 (m, 7 arom. H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (293.4) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77  
Gef. C 77.70 H 6.67 N 4.57

3-(4-Methoxyphenyl)-5,5-dimethyl-4-phenyl-2(5H)-furanon (28m): Nur im Gemisch mit 27m. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$  (C=O). — Molmasse (MS) ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , 294.1257, gef. 294.1258.

Reines 27m wurde aus 219 mg 26m hergestellt, wie für die analoge Herstellung von 27k oben beschrieben ist. Die Reaktionszeit wurde jedoch auf 1.5 h verlängert, da die DC-Kontrolle nach 15 min noch nicht umgesetztes 26m anzeigte. Es wurden 243 mg mit Mineralöl verunreinigtes 27m erhalten, die lt. IR frei von 28m waren. Umkristallisieren aus Petrolether/Benzol ergab reines 27m.

3-(4-Methoxyphenyl)-5,5-dimethyl-4-phenyl-2(5H)-furanimin (27m): Schmp. 96–97°C (Petrolether/Benzol). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3320\text{ cm}^{-1}$  (NH), 1678 (C=N), 1655 (C=C), 1258, 1262 (beide Ar–O–C). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz):  $\delta = 1.56$  (s,  $\text{CMe}_2$ ), 3.74 (s, OMe), 6.20 (s br, NH), 6.77 (m, *m*-H von  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ ), 7.00–7.38 (m, 7 arom. H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (293.4) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77  
Gef. C 77.70 H 6.62 N 4.84

Versuch 18: Chromatographie (B) ergab 1.492 g (2-Methoxyphenyl)acetonitril (7n-H). Elution mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ethylacetat (10:1) lieferte 63 mg Gemisch und 1.123 g (77%) 26n. Das Gemisch bestand lt.  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz) überwiegend aus 9n ( $\leq 4\%$ ). Die anderen Bestandteile konnten nicht identifiziert werden. Die Charakterisierung bezieht sich auf dieses unreine 9n.

4-Hydroxy-2-(2-methoxyphenyl)-4-methyl-3-phenyl-2-pentennitril (26n). Schmp. 95°C (Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3490\text{ cm}^{-1}$  (OH), 2205 s (CN), 1260 (Ar–O–C). —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz):  $\delta = 1.25$  (s,  $\text{CMe}_2$ ), 1.91 (s br, OH), 3.68 (s, OMe), 6.80–7.08 (m, 2H: *m*-H von  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ ), 7.10–7.50 (m, 7 arom. H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (293.4) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77  
Gef. C 77.97 H 6.55 N 4.74

2-(2-Methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-4-oxo-4-phenylbutyronitril (9n) wurde nicht rein erhalten, Öl. — IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2240\text{ cm}^{-1}$  (CN), 1680 (C=O), 1255 (Ar–O–C). —  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz):  $\delta = 1.25$  (s, 1 Me von  $\text{CMe}_2$ ), 1.52 (s, 1 Me von  $\text{CMe}_2$ ), 3.68 (s, OMe), 5.20 (s, CHCN), 6.85–6.91 (m, 1H: 3-H von  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ ), 6.98–7.08 (m, 1H: 5-H von  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ ), 7.30–7.38 (m, 1H: 6-H von  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ ), 7.40–7.55 (m, 4H: 4-H von  $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ , *m*- und *p*-H von Benzoyl), 7.63–7.70 (m, 2H: *o*-H von Benzoyl). — Molmasse (MS) berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ , 293.1415, gef. 293.1415.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 10409-54-8 / 5: 611-70-1 / 6b: 632-50-8 / 6c: 1530-12-7 / 6d: 15300-82-0 / 6e: 4381-14-0 / 6f: 10349-31-2 / 6g: 3122-21-2 /  $\alpha$ -6h: 126256-15-3 /  $\beta$ -6h: 126256-16-4 / meso-6i: 26333-37-9 / rac-6i: 26333-38-0 / 6j: 3333-52-6 / 7a-H: 519-73-3 / 7b-H: 101-81-5 / 7c-H: 86-73-7 / 7d-H: 2523-37-7 / 7e-H: 92-83-1 / 7f-H: 613-31-0 / 7g-H: 86-29-3 / 7h-H: 5005-36-7 / 7i-H: 769-68-6 / 7j-H: 78-82-0 / 7k-H: 140-29-4 / 7l-H: 2338-76-3 / 7m-H: 104-47-2 / 7n-H: 7035-03-2 / 8: 3416-63-5 / 9b: 126256-02-8 / 9c: 126256-03-9 / 9d: 126256-04-0 / 9e: 126256-09-5 / 9f: 126256-12-0 / 9h: 126256-17-5 / 9j: 126256-18-6 / 9n: 126256-08-4 / 13: 596-30-5 / 14: 126256-05-1 / 16b: 126256-06-2 / 17: 126256-07-3 / 21e: 126256-10-8 / 21f: 126256-11-9 / 23: 7473-98-5 / 26k: 126256-13-1 / 26m: : 126256-20-0 / 26n: 126256-22-2 / 27k: 126256-14-2 / 27m: 126256-21-1 / 28k: 21994-87-6 / 28l: 126256-19-7 / 28m: 83253-77-4 / A: 120-12-7 /  $\text{Ph}_3\text{COH}$ : 76-84-6

<sup>1)</sup> 7. Mitteilung; siehe Lit.<sup>19)</sup>.

<sup>2)</sup> a) S. Bank, D. A. Noyd, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8203; N. Kornblum, *Angew. Chem.* **87** (1975) 797; *Angew. Chem. Int. Ed.*

- Engl.* **14** (1975) 734. K. Maruyama, T. Katagiri, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6263; E. C. Ashby, J. N. Argyropoulos, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 472; T. Lund, H. Lund, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 95. — <sup>2b)</sup> G. A. Russell, F. Ros, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 7349; **107** (1985) 2506.
- <sup>3)</sup> F. G. Bordwell, A. H. Clemens, D. E. Smith, J. Begemann, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1151, und dort zitierte Literatur.
- <sup>4)</sup> F. G. Bordwell, J. A. Harrelson jr., A. V. Satish, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 3101; J. D. Simon, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4875.
- <sup>5)</sup> H. Stamm, P. Assithianakis, B. Buchholz, R. Weiß, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 5021.
- <sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> H. Stamm, A. Sommer, A. Woderer, W. Wiesert, T. Mall, P. Assithianakis, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4946. — <sup>6b)</sup> T. Mall, H. Stamm, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1349. — <sup>6c)</sup> H. Stamm, T. Mall, R. Falkenstein, J. Werry, D. Speth, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 1603.
- <sup>7)</sup> I. Rubinstein, E. Kariv, *Tetrahedron* **32** (1976) 1487. Diese Arbeit wird in einer neueren Publikation über die elektrochemische Reduktion von 10 nicht erwähnt: I. Carelli, A. Curulli, A. Inesi, E. Zeuli, *J. Chem. Res.* **1988**, (S) 154, (M) 1276–1296.
- <sup>8)</sup> G. Distefano, G. Granozzi, R. Bertinello, P. R. Olivato, S. A. Guerrero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, 1459, und zitierte Literatur.
- <sup>9)</sup> S. Bank, D. A. Juckett, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 567, **98** (1976) 7742.
- <sup>10)</sup> C. P. Andrieux, I. Gallardo, J.-M. Savéant, Khak-Binh Su, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 638; C. P. Andrieux, I. Gallardo, J.-M. Savéant, *ibid.* **111** (1989) 1620.
- <sup>11)</sup> E. Hebert, J.-P. Mazaleyra, Z. Welvaert, L. Nadjo, J.-M. Savéant, *Nouveau J. Chim.* **9** (1985) 75.
- <sup>12)</sup> H. Lankamp, W. Th. Nauta, C. McLcan, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 249; H. A. Staab, H. Brettschneider, H. Brunner, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1101.
- <sup>13)</sup> G. D. Luer, D. E. Bartak, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1238.
- <sup>14)</sup> M. Gomberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33** (1900) 3151.
- <sup>15)</sup> R. D. Guthrie, G. R. Weisman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1316; N. N. Lichtin, G. R. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **76** (1954) 3020, und zitierte Literatur.
- <sup>16)</sup> R. B. Bates, L. M. Kroposki, D. E. Potter, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 560.
- <sup>17)</sup> F. G. Bordwell, D. L. Hughes, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 2206.
- <sup>18)</sup> F. G. Bordwell, M. J. Bausch, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1979.
- <sup>19)</sup> H. Stamm, Pen-Yuan Lin, A. Sommer, A. Woderer, *Tetrahedron* **45** (1989) 2571.
- <sup>20)</sup> M. Szwarc, *Progr. Phys. Org. Chem.* **6** (1968) 323 (S. 399, 407).
- <sup>21)</sup> H. J. S. Winkler, H. Winkler, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 1695.
- <sup>22)</sup> W. Schlenk, E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **463** (1928) 1 (S. 134–147).
- <sup>23)</sup> N. L. Holy, *Chem. Rev.* **74** (1974) 243, und zitierte Literatur.
- <sup>24)</sup> A. Jeanes, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 2608.
- <sup>25)</sup> O. Hammerich, V. D. Parker, *Acta Chem. Scand. B* **35** (1981) 341.
- <sup>26)</sup> W. Schlenk, E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **464** (1928) 1.
- <sup>27)</sup> K. Müllen, W. Huber, G. Neumann, C. Schnieders, H. Unterberg, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 801.
- <sup>28)</sup> U. Edlund, B. Eliasson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 950.
- <sup>29)</sup> Vgl. z. B. Lit.<sup>6b)</sup>.
- <sup>30)</sup> B. J. McClelland, *Chem. Rev.* **64** (1964) 301.
- <sup>31)</sup> D. H. Brown, C. D. R. Hewat, D. R. MacSween, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40** (1978) 425.
- <sup>32)</sup> J. R. Masaguer, M. A. Mendiola, *Transition Met. Chem.* **10** (1985) 243.
- <sup>33)</sup> R. L. Huang, L. Kum-Tatt, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2570.
- <sup>34)</sup> H. A. P. DeJongh, C. R. H. I. DeJonge, W. J. Mijs, *J. Org. Chem.* **21** (1971) 3160.
- <sup>35)</sup> Für die Konkurrenz zwischen SET und  $\text{S}_{\text{N}}2$  kommt E. S. Lewis zum selben Schluß; *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 7576.
- <sup>36)</sup> C. Graebe, H. Stindt, *Liebigs Ann. Chem.* **291** (1896) 1.
- <sup>37)</sup> R. D. Guthrie, D. P. Wesley, G. W. Pendycraft, A. T. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 5870.
- <sup>38)</sup> Lit.<sup>22)</sup>, S. 67.
- <sup>39)</sup> M. Takacs, P. Kertesz, G. Toth, J. H. Vajda, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **309** (1976) 735.
- <sup>40)</sup> Lit.<sup>22)</sup>, S. 166.
- <sup>41)</sup> I. A. Smith, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71** (1938) 634.
- <sup>42)</sup> A. C. Cope, E. S. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 4702.