

REAKTIONEN MIT RADIKALANIONEN, III<sup>1)</sup>

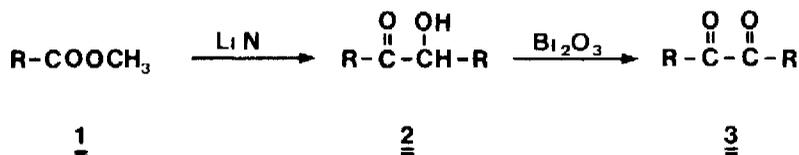
BENZOINE UND BENZILE MIT PYREN- UND [2.2] PARACYCLOPHAN-EINHEITEN

Reiner G. H. Kirrstetter

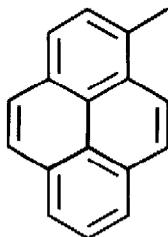
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,  
Olshausenstr. 40 - 60, D - 2300 Kiel

Summary: The synthesis of new benzoins and benzils with pyrene- and [2.2]paracyclophane-units is described.

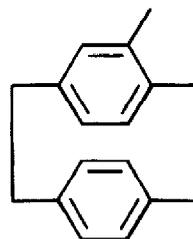
Für die Synthese aromatischer Benzoine und Benzile existiert eine Reihe klassischer Methoden<sup>2)</sup>, die allerdings bei hochkondensierten Systemen auf ihre Grenzen stoßen. So lassen sich beispielsweise Anthracen-Benzoine und -Benzile weder durch Benzoin-Kondensation noch durch Umsetzung der Carbonsäuren bzw. ihrer Säurechloride mit Magnesium/Magnesiumiodid darstellen<sup>3)</sup>. Entsprechende Verbindungen mit Pyren-Einheiten sind auch nicht bekannt<sup>4)</sup>, obwohl die dazu benötigten Edukte seit langem zur Verfügung stehen<sup>5)</sup>. Zur Gewinnung solcher spektroskopisch und photochemisch interessanter Diketone bietet sich die Reaktion aromatischer Carbonsäure-methylester mit Radikalanionen an<sup>6)</sup>. Wir berichten hier über die Synthese bisher unbekannter Benzoine und Benzile mit Pyren- und [2.2]Paracyclophane-Einheiten.



a. R=



b. R=



Durch Umsetzung von 1-Pyrenearbonsäure-methylester<sup>5,7)</sup> (1a) mit Lithium-naphthalinid (LiN) in Tetrahydrofuran<sup>6)</sup> erhielt man in bis zu 74-proz. Aus-

beute ein etherunlösliches Benzoin-Benzil-Gemisch  $\underline{2a}/\underline{3a}$  (DC,  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ ). Umkristallisation von  $\underline{2a}/\underline{3a}$  aus Methylenchlorid/Ethanol ergab  $\underline{2a}^{\text{B}}$  (Schmp.  $190 - 193^\circ\text{C}$  u. Zers.; IR (KBr):  $3420, 1670\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.10$  (d,  $J = 9\text{ Hz}$ , 1 H),  $8.64$  (d,  $J = 9\text{ Hz}$ , 1 H),  $8.50 - 7.70$  (m, 16 H),  $7.20$  (d,  $J = 5\text{ Hz}$ , 1 H),  $5.12$  (d,  $J = 5\text{ Hz}$ , 1 H, austauschbar). Oxidation von  $\underline{2a}/\underline{3a}$  mit Wismut(III)oxid<sup>9)</sup> (in Eisessig,  $110^\circ\text{C}$ , 20 min, 81 % Ausb.) lieferte intensiv gelbes  $\underline{3a}^{\text{B}}$  (Schmp.  $279 - 281^\circ\text{C}$  u. Zers.; IR (KBr):  $1658, 1650\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.76$  (d,  $J = 9\text{ Hz}$ , 2 H),  $8.55 - 8.00$  (m, 16 H). Reaktion von  $[\underline{2.2}]$ Paracyclophan-4-carbonsäuremethylester ( $\underline{1b}$ )<sup>10)</sup> mit LiN in THF ergab nach Chromatographie (Kieselgel, Cyclohexan/Ether) in 17-proz. Ausbeute  $\underline{2b}^{\text{B}}$  (Schmp.  $233 - 240^\circ\text{C}$  aus Ether; IR (KBr):  $3450, 1675\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.66 - 5.80$  (m, 14 H),  $5.57$  (d,  $J = 6\text{ Hz}$ , 1 H),  $4.14$  (d,  $J = 6\text{ Hz}$ , 1 H, austauschbar),  $3.85 - 2.20$  (m, 16 H). Oxidation von  $\underline{2b}$  mit Wismut-(III)oxid<sup>9)</sup> analog zur Synthese von  $\underline{3a}$  führt in 46-proz. Ausbeute zu  $\underline{3b}^{\text{B}}$  (Schmp.  $198 - 215^\circ\text{C}$  aus Ether/Petrolether  $30 - 60^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $1659\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.93$  (d,  $J = 1.5\text{ Hz}$ , 1 H) und  $6.80$  (d,  $J = 1.5\text{ Hz}$ , 1 H) zus. 2 H,  $6.77 - 6.25$  (m, 12 H),  $4.42 - 3.96$  (m, 2 H),  $3.4 - 2.7$  (m, 14 H). Das Schmelzpunktverhalten, das DC und die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  zeigen, daß sowohl bei der Synthese von  $\underline{2b}$  als auch bei  $\underline{3b}$  Diastereomere entstanden sind, deren Trennung und Zuordnung noch aussteht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung.

- 
- 1) II. Mitteilung: R.G.H. Kirrstetter, Chem. Ber. 112, 2804 (1979).
  - 2) T. Laird in Comprehensive Organic Chemistry (D. Barton und W.D. Ollis), 1. Aufl., Bd. 1, S. 1142, 1198, 1201, Pergamon Press, Frankfurt 1979.
  - 3) S. Akiyama, K. Nakasuji und M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 2231 (1971).
  - 4) Eigene Versuche, 1-Pyrenaldehyd nach dem Verfahren von H. Stetter, R.Y. Rämisch und H. Kuhlmann [Synthesis 1976, 733] in das entsprechende Benzoin zu überführen, waren bislang erfolglos.
  - 5) H. Vollmann, H. Becker, M. Corell und H. Streeck, Liebigs Ann. Chem. 531, 1 (1937).
  - 6) W. Tochtermann und R.G.H. Kirrstetter, Chem. Ber. 111, 1228 (1978).
  - 7) A. Berg, Acta Chem. Scand. 10, 1362 (1956).
  - 8) Korrekte Elementaranalysen und die spektroskopischen Daten bestätigen die angenommenen Strukturen.
  - 9) W. Rigby, J. Chem. Soc. 1951, 793.
  - 10) H.J. Reich und D.J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 91, 3505 (1969).