

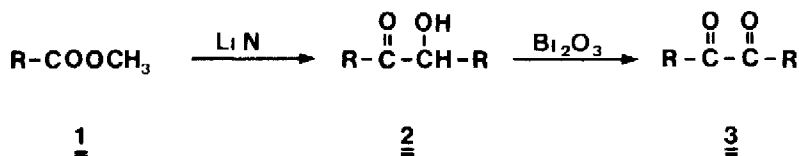
REAKTIONEN MIT RADIKALANIONEN, III¹⁾
BENZOINE UND BENZILE MIT PYREN- UND [2.2] PARACYCLOPHAN-EINHEITEN

Reiner G. H. Kirrstetter

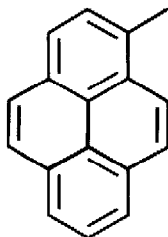
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
Olshausenstr. 40 - 60, D - 2300 Kiel

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

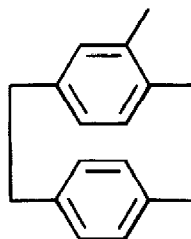
Für die Synthese aromatischer Benzoine und Benzile existiert eine Reihe klassischer Methoden²⁾, die allerdings bei hochkondensierten Systemen auf ihre Grenzen stoßen. So lassen sich beispielsweise Anthracen-Benzoine und -Benzile weder durch Benzoin-Kondensation noch durch Umsetzung der Carbonsäuren bzw. ihrer Säurechloride mit Magnesium/Magnesiumiodid darstellen³⁾. Entsprechende Verbindungen mit Pyren-Einheiten sind auch nicht bekannt⁴⁾, obwohl die dazu benötigten Edukte seit langem zur Verfügung stehen⁵⁾. Zur Gewinnung solcher spektroskopisch und photochemisch interessanter Diketone bietet sich die Reaktion aromatischer Carbonsäure-methylester mit Radikalanionen an⁶⁾. Wir berichten hier über die Synthese bisher unbekannter Benzoine und Benzile mit Pyren- und [2.2]Paracyclophan-Einheiten.



a. R=



b. R=



Durch Umsetzung von 1-Pyrenearbonsäure-methylester^{5,7)} (1a) mit Lithium-naphthalinid (LiN) in Tetrahydrofuran⁶⁾ 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): $3420, 1670\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (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)oxid⁹⁾ (in Eisessig, 110°C , 20 min, 81 % Ausb.) lieferte intensiv gelbes $\underline{3a}^{\text{B}}$ (Schmp. $279 - 281^\circ\text{C}$ u. Zers.; IR (KBr): $1658, 1650\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (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 ($\underline{1b}$)¹⁰⁾ 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): $3450, 1675\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (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)oxid⁹⁾ 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 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (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).