

Photocyclisierung von 2-Aryl-1,1-difluorethylenen: Synthesen mono- und difluorierter polycyclischer Arene

Von René Lapouyade*, Naïma Hanafi und Jean-Pierre Morand

Die Synthese niedrig-fluorierter Verbindungen^[1] ist wegen der Verwendungsmöglichkeit in der Biochemie von Interesse. Fluorierte Kohlenwasserstoffe erwiesen sich als wichtige Hilfsreagentien zur Aufklärung der metabolischen Umwandlung polycyclischer Arene in Carcinogene. Wir versuchten, leitende Salze von Radikationen polycyclischer Arene zu synthetisieren; in diesem Zusammenhang wollten wir durch Einführung von Fluoratomen in derartige Arene deren Elektronen-Donoreigenschaften ändern – ohne jedoch die Molekülgröße zu beeinflussen.

Unter Anwendung der ersten der beiden allgemeinen Methoden zur Herstellung fluorierter polycyclischer Arene – Aufbau aus spezifisch fluorierten Edukten oder Fluorierung von Arenen – gelang uns die Synthese der Arene **4** und **8–10** in guten Ausbeuten ohne Verunreinigung durch Isomere. Der entscheidende Schritt der Reaktionssequenz ist die Photocyclisierung von 2-(2-Biphenyl)-1,1-difluorethylenen, die durch Difluormethylenierung der entsprechenden Aldehyde – Umsetzung mit Chlordifluoressigsäure und Triphenylphosphan^[2a] oder mit Dibromdifluormethan, Triphenylphosphan und Zinkstaub^[2b] – hergestellt werden können. Die abschließende Dehydrofluorierung gelingt durch Säulenfiltration der bestrahlten Lösung über Silicagel oder durch Reaktion mit KOCH₃ in siedendem Methanol.

Wir haben so in 50–80% Ausbeute die Difluor-Verbindungen **2** und **5–7**^[3] hergestellt, aus denen in ca. 60% Ausbeute die Cyclisierungsprodukte **4** bzw. **8–10**^[3] erhalten wurden; auch gelang die Isolierung der Zwischenstufe **3**^[3]. Durch oxidative Photocyclisierung konnte **10** in **11** umgewandelt werden. Da die Photocyclisierung von 2-Vinylbiphenyl-Derivaten allgemein anwendbar ist^[4], können auf dem beschriebenen Weg viele spezifisch fluorierte polycyclische Arene synthetisiert werden.

Die elektrochemische Oxidation von **9** ergab kleine schwarze Kristalle von **9**·PF₆ **12**; bei Raumtemperatur zeigte **12** in Längsrichtung der Kristalle eine Leitfähigkeit von 2 Ω⁻¹ cm⁻¹ (gemessen mit konventioneller Vier-Punkt-Technik).

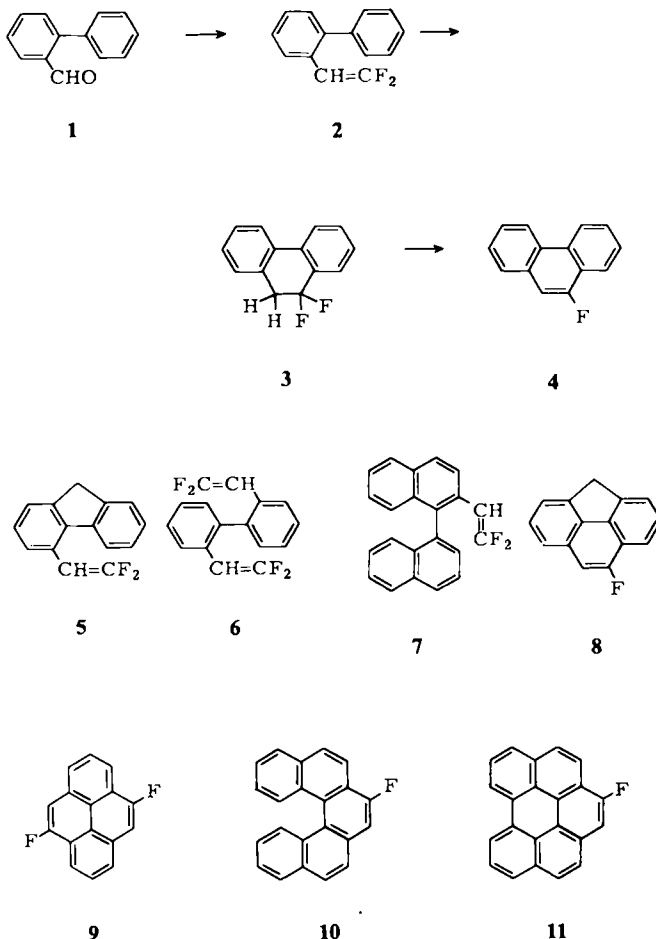
Arbeitsvorschrift

2: Zu einer heißen (Ölbadtemperatur: 160 °C) Lösung von 0.91 g (5 mmol) **1** und 1.57 g (6 mmol) Ph₃P in 2 mL Diglyme wurde innerhalb von 35 min eine Lösung von 1.26 g (8.3 mmol) ClCF₂CO₂Na in 6 mL Diglyme getropft. Nach 2 h bei 160 °C wurde filtriert und das Solvens abgedampft; der Rückstand wurde in CCl₄ aufgenommen und durch Chromatographie an Silicagel gereinigt. Ausbeute 0.54 g **2** (53%).

4: Eine mit N₂ gespülte Cyclohexanlösung (85 mL) von 92 mg **2** wurde 24 h bestrahlt (λ = 253 nm, Rayonet-Reaktor); danach wurde das Solvens abgedampft, der Rückstand in 40 mL einer 3·10⁻³ M KOCH₃/CH₃OH-Lösung aufgenommen und 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

[*] Dr. R. Lapouyade, N. Hanafi
Laboratoire de Chimie Organique et ERA 167, Université de Bordeaux 1
F-33405 Talence (Frankreich)
Dr. J.-P. Morand
ENSCB et ERA 167, Université de Bordeaux 1
F-33405 Talence (Frankreich)

Die Lösung wurde mit Ether extrahiert; der Extrakt wurde getrocknet und das Solvens abgedampft. Der ölige Rückstand wurde mit CCl₄ an Silicagel chromatographiert. Nach Kristallisation aus CH₃OH wurden 0.54 g **4**^[5] (60%) als farblose Nadeln erhalten.



12: Eine 2·10⁻² M Lösung von **9** in CH₂Cl₂ wurde in Gegenwart von *n*Bu₄NPF₆ (0.15 M) als Leitsalz unter Argon bei 5 °C und einem Strom von 10 µA anodisch oxidiert; nach mehreren Stunden waren glänzende schwarze Kristalle entstanden, die mit CH₂Cl₂ gewaschen wurden.

Eingegangen am 1. Februar 1982 [Z 174]

- [1] M. R. C. Gerstenberger, A. Haas, *Angew. Chem.* 93 (1981) 659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 647.
- [2] a) S. A. Fuqua, W. G. Duncan, R. M. Silverstein, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 1027; b) S. Hayashi, T. Nakai, N. Ishikawa, D. J. Burton, D. G. Nae, H. S. Kestling, *Chem. Lett.* 1979, 983.
- [3] Alle Verbindungen sind neu und gaben passende spektroskopische Daten und korrekte Elementaranalysen oder Massenspektren. – Fp und ¹H-NMR-Daten (Solvens CCl₄, 60 MHz, J in Hz): **2:** δ = 5.06 (dd, 1H, J_{HF-cis} = 6, J_{HF-trans} = 26), 6.6–7.9 (m, 9H). **3:** δ = 3.63 (t, 2H, J_{HF} = 14), 6.6–7.93 (m, 8H). **4:** Fp = 51 °C; δ = 6.99–7.92 (m, 6H), 7.92–8.31 (m, 1H); 8.31–8.87 (m, 2H). **5:** δ = 3.59 (s, 2H), 5.57 (dd, 1H, J_{HF-cis} = 4, J_{HF-trans} = 24), 6.63–7.32 (m, 6H), 7.35–7.77 (m, 1H). **6:** δ = 4.76 (dd, 2H, J_{HF-cis} = 5, J_{HF-trans} = 25), 6.53–8.18 (m, 8H). **7:** δ = 4.78 (dd, 1H, J_{HF-cis} = 6, J_{HF-trans} = 26), 6.76–7.98 (m, 13H). **8:** Fp = 92 °C; δ = 4.2 (s, 2H), 7–7.9 (m, 7H). **9:** Fp = 217 °C; δ = 7.42–8.68 (m, 8H). **10:** Fp = 216 °C; δ = 6.69–8.58 (m, 13H).
- [4] R. Koussini, R. Lapouyade, P. Fornier de Violet, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6679.
- [5] M. Zupan, A. Pollak, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 3794.