

2-Methyl-cyclopentylbromid: Das bisher in der Literatur noch nicht beschriebene 2-Methyl-cyclopentylbromid haben wir in Analogie zum Cyclopentylbromid nach C. R. Noller und R. Adams<sup>4)</sup> dargestellt.

In einem  $\frac{1}{2}$ -l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, mechan. Rührer, Thermometer und Chlorcalciumrohr, kühlt man 100 g 2-Methyl-cyclopentanol-(1) mit einer Kältemischung auf 0° ab und gibt 96 g frisch dest. Phosphortribromid unter Rühren so zu, daß die Temperatur der Lösung nicht über 0° ansteigt. Die Zugabe des Phosphortribromids erfordert ungefähr  $2\frac{1}{2}$  Stdn., wonach das Rühren noch 2 Stdn. fortgesetzt wird und man die Temperatur auf ungefähr 20° ansteigen läßt. Die Mischung bleibt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen; dann fügt man Wasser hinzu und destilliert mit Wasserdampf. Die untere Schicht wird abgetrennt, mit 10-proz. Natriumcarbonat-Lösung und mit Wasser gewaschen, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>150</sub>–151°, die bei längerem Stehen gelb wird; Aush. 128 g (78.5% d.Th.).

$C_8H_{11}Br$  (162.9) Ber. C 44.17 H 6.81 Gef. C 44.34 H 6.30.

[2-Methyl-cyclopentyl]- $\beta$ -phenäthyl-malonsäurediäthylester: Die Darstellung wird analog der der Verbindung II durchgeführt unter Anwendung von 38 g  $\beta$ -Phenäthyl-malonester und 21 g frisch dest. 2-Methyl-cyclopentylbromid. Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>11</sub> 216.5–218.5°; Aush. 22.8 g (54% d.Th.).

$C_{21}H_{30}O_4$  (346.4) Ber. C 72.80 H 8.73 Gef. C 72.20 H 8.55.

[2-Methyl-cyclopentyl]- $\beta$ -phenäthyl-malonsäure: Man verseift 18 g des vorstehend beschriebenen Diäthylesters wie für die Verbindung III beschrieben. Zur Beförderung der Krystallisation wird das zurückgebliebene zähflüssige Öl mit Krystallen gepulvert, die aus einer kleinen Probe durch Verreiben mit Petroläther und 2-tägiges Stehenlassen gewonnen wurden; Rohausb. 10.5 g (70% d.Th.). Zur Analyse löst man warm in wenig Benzol und gibt nach dem Erkalten viel Petroläther zu; farblose Krystalle vom Schmp. 137–138°.

$C_{17}H_{22}O_4$  (290.3) Ber. C 70.32 H 7.64 Gef. C 70.29 H 7.58.

$\alpha$ -[2-Methyl-cyclopentyl]- $\gamma$ -phenyl-buttersäure: Die Decarboxylierung der [2-Methyl-cyclopentyl]- $\beta$ -phenäthyl-malonsäure erfolgt in der oben beschriebenen Weise bei 160–170°. Zähflüssiges, gelbes Öl vom Sdp.<sub>12</sub> 210–213.5°; Aush. 5.5 g (65% d.Th.).

$C_{16}H_{22}O_2$  (246.3) Ber. C 78.01 H 9.00 Gef. C 77.94 H 8.87.

2-[2'-Methyl-cyclopentyl]-tetralon-(1) (VII): Man behandelt 15 g  $\alpha$ -[2-Methyl-cyclopentyl]- $\gamma$ -phenyl-buttersäure mit 23 g Thionylchlorid wie für die Darstellung der Verbindung V beschrieben. Zur Verarbeitung des Säurechlorids verwendet man 105 cem Schwefelkohlenstoff und 12 g Aluminiumchlorid, kocht, wenn die Reaktion nachgelassen hat, 10 Min. auf dem Wasserbad und arbeitet in der üblichen Weise auf. Gelbe leichtbewegliche Flüssigkeit vom Sdp.<sub>10</sub> 190–192°; Aush. 12 g (86% d.Th.).

$C_{18}H_{20}O$  (228.3) Ber. C 84.16 H 8.83 Gef. C 83.73 H 8.82.

#### 40. Emil Buchta und Wilhelm Haagner: Versuche zur Synthese von Steroiden, II. Mitteil.\*): Ein neues Verfahren zur Darstellung von $\alpha$ -Aryl- $\beta$ -aroyl-propionsäuren.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1947.)

Arylmagnesiumbromide werden in 1,4-Stellung an das System der konjugierten Doppelbindungen von  $\beta$ -Aroyl-acrylsäuren unter Bildung von  $\alpha$ -Aryl- $\beta$ -aroyl-propionsäuren addiert.

Für den Aufbau polycyclischer, hydroaromatischer Verbindungen sind  $\alpha$ -Aryl- $\beta$ -aroyl-propionsäuren wichtige Ausgangsstoffe. So gelangte beispielsweise M. S. New-

<sup>4)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 48, 1084 [1926].

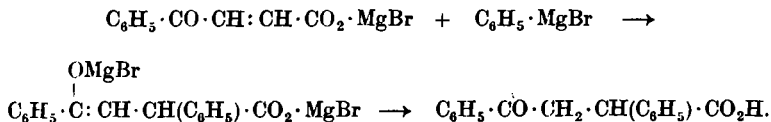
\* I. Mitteil. s. vorstehende Abhandlung.

man<sup>1)</sup> von der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure über das 2-Phenyl-tetralon-(1) zu Abkömmlingen des Chrysens. Zur Darstellung dieser Propionsäure-Derivate kann man sich des schon im Jahre 1895 von R. Anschütz und W. F. Montfort<sup>2)</sup> ausgearbeiteten Verfahrens bedienen, die an Arylidenacetophenone Chlorwasserstoff anlagerten, mit Kaliumcyanid umsetzten und das erhaltene Nitril verseiften. Einen einfacheren Weg haben R. Pummerer und E. Buchta<sup>3)</sup> veröffentlicht, nach welchem sie aromatische Kohlenwasserstoffe und Maleinsäureanhydrid mit wasserfreiem Aluminiumchlorid bei einer Temperatur von etwa 100° umsetzten. Dabei treten  $\beta$ -Aroyl-acrylsäuren als Zwischenprodukte auf, die bei Gegenwart von überschüssigem Aluminiumchlorid ein Mol. Kohlenwasserstoff an die Kohlenstoff-Doppelbindung anlagern. Die zweite Stufe der Reaktion konnte auch getrennt verwirklicht werden.

Wir haben uns die Frage vorgelegt, ob es möglich ist, Arylmagnesiumbromide in 1.4-Stellung an  $\beta$ -Aroyl-acrylsäuren zu addieren, so daß  $\alpha$ -Aryl- $\beta$ -aroyl-propionsäuren zugänglich werden. In den  $\beta$ -Aroyl-acrylsäuren steht das System der konjugierten Doppelbindungen in Konkurrenz zu der gerade gegenüber Grignard-Verbindungen so reaktionsfähigen Carbonyl- und Carboxyl-Gruppe und es war daher nicht vorauszusagen, in welche Richtung die Umsetzung gehen würde. Es ist uns jedoch gelungen, die Anlagerung im gewünschten Sinne zu verwirklichen. Läßt man z. B. zu einer gekühlten ätherischen Phenylmagnesiumbromid-Lösung unter Rühren eine Lösung von  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure in Äther langsam zutropfen, so erhält man  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure. Die Umsetzung geht nur dann befriedigend vor sich, wenn auf 1 Mol. Säure etwa 4 Mol. der Grignard-Verbindung angewandt werden.

Von dem Mechanismus der Reaktion kann man sich folgende Vorstellung machen:

Nachdem zuerst das aktive Wasserstoffatom der Carboxyl-Gruppe mit 1 Mol. Grignard-Verbindung reagiert hat, addiert sich ein zweites Mol. in 1.4-Stellung an das System der konjugierten Doppelbindungen zu einem Brommagnesiumenolat, dessen hydrolytische Spaltung — über eine Enolform als Zwischenstufe — zur  $\alpha$ -Aryl- $\beta$ -aroyl-propionsäure führt.



Es ist nicht ausgeschlossen, daß nebenher noch eine Addition in 1.2-Stellung läuft, die zu einer ungesättigten  $\gamma$ -Oxysäure bzw. deren Lacton führt. Die Ausbeuten an  $\alpha$ -Aryl- $\beta$ -aroyl-propionsäuren betragen ungefähr 25%. Bei der Aufarbeitung fällt immer ein bräunliches, zähflüssiges Öl an, das wir nicht weiter untersucht haben, in welchem sich aber die ungesättigte  $\gamma$ -Oxysäure oder deren Lacton befinden könnte.

Wir haben auch die Additionsfähigkeit von Äthylmagnesiumbromid gegenüber  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure untersucht und eine Verbindung isoliert, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 30-proz. Essigsäure den Schmp. 125—126° zeigte. Da die Verbindung in Natriumhydrogencarbonat kalt löslich ist und kein Brom entfärbt, muß sie eine gesättigte Säure sein. In Analogie zur oben beschriebenen 1.4-Addition formulieren wir sie als  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure. Sie ist allerdings nicht identisch mit einer in der Literatur beschriebenen, auf anderen Wegen dargestellten  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure, für die verschiedene Autoren unterschiedliche Schmelzpunkte angeben: 81—83°<sup>4)</sup>,

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 2947 [1938].    <sup>2)</sup> A. **284**, 3 [1895].

<sup>3)</sup> B. **69**, 1005 [1936].

<sup>4)</sup> A. Dittrich u. C. Paal, B. **21**, 3456 [1888].

83°<sup>5</sup>), 87°<sup>6</sup>), 93—94°<sup>7</sup>). Wir sind damit beschäftigt, aufzuklären, worauf die Verschiedenheit unserer Säure von der anderer Autoren beruht.

### Beschreibung der Versuche.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure: Man läßt zu einer mit 50 ccm Äther verdünnten Grignard-Lösung aus 6.4 g Magnesiumspänen und 40 g Brombenzol in 100 ccm Äther ( $\frac{1}{4}$  Mol) unter Feuchtigkeitsausschluß und Außenkühlung mit Eis-Kochsalz unter Rühren 11 g  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure ( $\frac{1}{16}$  Mol) in 150 ccm Äther langsam (innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Stdn.) zutropfen, rührt dann noch 3 Stdn. unter Eis-Kochsalz-Kühlung und 2 Stdn. bei Zimmertemperatur weiter und läßt über Nacht bei dieser Temperatur stehen. Das Reaktionsgemisch gießt man auf Eis und konz. Salzsäure, gibt noch etwas Äther hinzu und trennt die Schichten. Die wäBr. Schicht wird mit Äther ausgeschüttelt und dieser mit der Hauptmenge vereinigt. Die mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung läßt man an der Luft verdunsten. Durch Verreiben mit 40 ccm Benzol und Petroläther (1:1) wird der Rückstand körnig. Nach dem Abfiltrieren wird mit Petroläther ausgewaschen und mit Wasser ausgekocht, um etwa nicht umgesetzte  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure herauszulösen; Ausb. an Rohprodukt 3.6 g (22.5% d.Th.).

Die  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 30-proz. Essigsäure den Schmp. 155—156°; Misch-Schmp. mit der nach R. Anschütz und W. F. Montfort<sup>2</sup>) dargestellten  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure 154—155°.

$C_{16}H_{14}O_3$  (254.3) Ber. C 75.57 H 5.55 Gef. C 75.65 H 5.48.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[*p*-toluyl]-propionsäure: Unter den gleichen Bedingungen wie bei der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoyl-propionsäure angegeben (Mol.-Verhältnis Grignard-Lösung: Säure = 4:1) wurde eine Grignard-Lösung aus 40 g Brombenzol ( $\frac{1}{4}$  Mol) und 6.1 g Magnesiumspänen in 100 ccm Äther mit einer Lösung von 12 g  $\beta$ -[*p*-Toluyl]-acrylsäure ( $\frac{1}{16}$  Mol) in 200 ccm Äther umgesetzt. Ausb. an Rohprodukt 4.6 g (27.2% d.Th.); nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 30-proz. Essigsäure lag der Schmelzpunkt bei 156 bis 157°.

$C_{17}H_{16}O_3$  (268.3) Ber. C 76.08 H 6.01 Gef. C 75.95 H 5.92.

$\alpha$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -benzoyl-propionsäure: Eine Grignard-Lösung aus 47 g *p*-Brom-anisol ( $\frac{1}{4}$  Mol) und 6.1 g Magnesiumspänen in 100 ccm Äther wurde mit 11 g  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure ( $\frac{1}{16}$  Mol) in 150 ccm Äther, wie oben beschrieben, zur Reaktion gebracht. Ausb. an Rohprodukt 4 g (22% d.Th.); Schmp. nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 30-proz. Essigsäure 159—160°.

$C_{17}H_{16}O_4$  (284.3) Ber. C 71.81 H 5.67 Gef. C 71.81 H 5.67.

Zum Vergleich haben wir die  $\alpha$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -benzoyl-propionsäure auch nach Pummerer und Buchta<sup>3</sup>) dargestellt; Schmp. 157—158°, Misch-Schmp. 158—159°.

<sup>5</sup>) M. T. Klobb, Bull. Soc. chim. France [3] 17, 410 [1897].

<sup>6</sup>) J. F. Eijkman, C. 1904 I, 1259.

<sup>7</sup>) E. P. Kohler, B. 88, 1207 [1905].