

Rolf Huisgen, Leander A. Feiler¹⁾ und Peter Otto²⁾

Cycloadditionen der Ketene, II³⁾

Umsetzungen des Diphenylketens mit Vinyläthern

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 23. April 1969)

Die Cycloadditionen des Diphenylketens an Äthylvinyläther, Butylvinyläther, 2-Äthoxypropen, 1-Äthoxyisobuten, α - und β -Methoxystyrol, 2,3-Dihydrofuran und 2,3-Dihydropyran vollziehen sich stets so, daß die Ätherfunktion in 3-Stellung des 2,2-Diphenylcyclobutanons-(1) auftritt. — Bei der Thermolyse der Cyclobutanone wird neben der Umkehr der Cycloaddition ein Übergang in die β -Diphenylacetylvinyläther sowie in Naphthol-(2)-Derivate beobachtet. Als Zwischenstufe dieser Cyclobutanon-Ringöffnung zwischen C-2 und C-3 wird ein 1,4-Dipol vermutet. Schon verdünntes Alkali spaltet die Cyclobutanone zwischen C-1 und C-2.

Die Cycloadditionen des Diphenylketens liegen im Bereich bequemer kinetischer Meßbarkeit. Wir überzeugten uns daher in präparativen Versuchen vom glatten Ablauf und sicherten eine Reihe von Addukt-Strukturen.

Schon Staudinger und Suter⁴⁾ addierten Diphenylketen an Äthylvinyläther. Erst Hurd und Kimbrough⁵⁾ bewiesen die Struktur des 3-Äthoxy-2,2-diphenylcyclobutanons-(1) (**2a**) durch Synthese der beiden Carbonsäuren, die bei der alkalischen Ringaufspaltung entstehen. Auch Diphenylketen-Addukte des 2,3-Dihydropyrans⁵⁾, 2,3- und 2,5-Dihydrofurans⁶⁾ wurden dargestellt. Hasek, Gott und Martin⁷⁾ setzten Dialkylketene mit Alkylvinyläthern unter Variation des Alkylrestes sowie mit 2,3-Dihydropyran und 2,5-Dihydrofuran um. Die Angabe, daß höhere Alkylvinyläther nicht mit Diphenylketen reagierten⁸⁾, vermochten wir nicht zu bestätigen.

A. Äthyl- und Butylvinyläther

Diphenylketen (**1**) vereinigte sich bei Raumtemperatur exotherm mit überschüssigem Äthylvinyläther zu 82% des kristallinen Cycloaddukts **2a**. Die Benzollösung von **1** wurde auf Zusatz von Butylvinyläther hin in 3 Stdn. entfärbt unter quantitativer Bildung von **2b**. Die infraroten Carbonylbanden bei 1778 bzw. 1779/cm verraten das

¹⁾ Aus der Dissertat. L. A. Feiler, Univ. München 1967, und Versuche 1968/69.

²⁾ Aus der Diplomarb. P. Otto, Univ. München 1968.

³⁾ I. Mitteil.: R. Huisgen und L. A. Feiler, Chem. Ber. **102**, 3391 (1969), vorstehend.

⁴⁾ H. Staudinger und E. Suter, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1092 (1920).

⁵⁾ C. D. Hurd und R. D. Kimbrough, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1373 (1960).

⁶⁾ R. D. Kimbrough und R. W. Askins, J. org. Chemistry **32**, 3683 (1967).

⁷⁾ R. H. Hasek, P. G. Gott und J. C. Martin, J. org. Chemistry **29**, 1239 (1964).

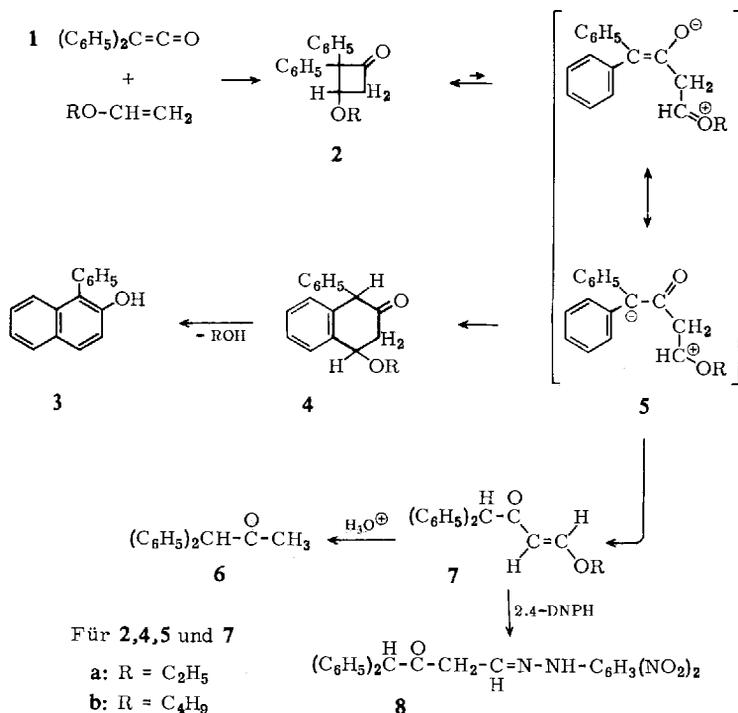
⁸⁾ Ph. D. Thesis R. D. Kimbrough, Northwestern Univ. 1959, zitiert nach R. H. Hasek et al.⁷⁾.

Cyclobutanonsystem; in den NMR-Spektren (CDCl_3) tritt das 3-ständige Proton als Triplett bei τ 5.19 (**2a**) bzw. 5.22 (**2b**) auf. Die rasche Hochvakuum-Destillation von **2a** ist von geringer, die von **2b** von stärkerer Rückspaltung in die Komponenten begleitet; 30% Diphenylessigsäure traten bei der Hydratation von **1** im Destillat auf.

Thermolyse

Entfernte man die Spaltprodukte nicht sogleich durch Destillation, wurden sekundäre Veränderungen beobachtet. Wurde die Butyloxyverbindung **2b** bei 150° unter Normaldruck zersetzt, so gingen Butanol und bei der anschließenden Hochvakuumdestillation 21% 1-Butyloxy-2-diphenylacetyl-äthylen (**7b**), 23% Diphenylessigsäurebutylester und 14% 1-Phenyl-naphthol-(2) (**3**) über.

Das ungesättigte Keton **7b** ist das formale Ergebnis der β -Diphenylacetylierung des Butylvinyläthers. Die Schwingungen bei 1696 und 1570/cm (stärkste IR-Bande) sind dem Carbonyl sowie der von Äther- und Ketogruppe flankierten CC-Doppelbindung zuzuordnen. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) von **7b** findet man die *trans*-



Vinylprotonen als Dubletts bei τ 2.33 und 4.22 mit $J = 12.5$ Hz und das Singulett des Benzhydrylprotons bei 4.85. Dem chemischen Strukturbeweis diene die saure Hydrolyse zum 1,1-Diphenyl-aceton (**6**).

Als Zwischenstufe der thermischen Isomerisierung des Cyclobutanons **2b** zu **7b** vermuten wir das Zwitterion **5b**, das eine Protonenverschiebung erleidet. Der gleiche

1,4-Dipol⁹⁾ **5b** bietet sich als Vorstufe des Naphthols **3** an. Der intramolekularen elektrophilen Kernsubstitution **5b** → **4b** folgt Aromatisierung unter Butanol-Verlust; **3** wurde durch unabhängige Synthese gesichert.

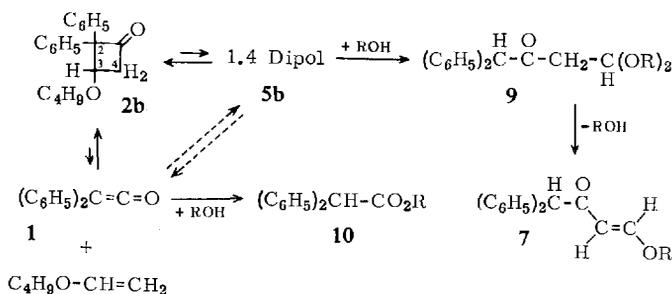
Das bei der Bildung von **3** entstandene Butanol trat zum Teil frei auf, zum Teil wurde es vom aus der Spaltung hervorgehenden **1** als Diphenylessigsäureester gebunden. Ein Teil des Ketens scheint thermischer Oligo- und Polymerisation zu unterliegen. Eine analoge Thermolyse der Äthoxy-Verbindung **2a** findet sich im Versuchsteil beschrieben.

Das Zwitterion **5** kann, aber muß nicht Zwischenstufe bei der zu **2** führenden Cycloaddition des Diphenylketens an Vinyläther sein; im Formelschema wurde die mögliche Unabhängigkeit der beiden Reaktionen betont.

Die Cyclobutanone **2** sind gegen Schwefelsäure oder Triäthylamin in Äther stabil. Dagegen überführte Zinkchlorid in Benzol **2b** zu 68% in das 1-Phenyl-naphthol-(2) (**3**).

Alkoholyse

In Methanol bei 100° unterlag **2b** langsamer Veränderung, die laut NMR-Analyse 79% 4,4-Diphenyl-acetoacetaldehyd-dimethylacetal (**9c**), 9% Diphenylessigsäuremethylester (**10c**) und 6% des Acyl-vinyläthers **7c** erbrachte. Fraktionierte Destillation lieferte das Acetal **9c** in 88proz. Reinheit; **9c** wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die thermische Methanol-Abspaltung zum *trans*-1-Methoxy-4,4-diphenyl-butenon-(3) (**7c**) vereitelte die Reinigung und diente dem Konstitutionsbeweis; die Eliminierung **9c** → **7c** wurde durch wenig Toluolsulfonsäure katalysiert.



Für **7,9** und **10**:

a: R = C₂H₅; **b:** R = C₄H₉; **c:** R = CH₃

Wir vermuten, daß schon bei 100° langsam die endothermen Spaltungen des Cyclobutanons **2b** zum 1,4-Dipol **5b** und in die Cycloadditionspartner nebeneinander laufen. Ob die durch die gestrichelten Pfeile gekennzeichnete Wechselbeziehung genutzt wird, bedarf noch des Beweises. Der Ester **10c** entstammt wohl der Methanol-Addition an **1**. Bei der 100°-Methanolyse traten die beiden Spaltwege im 85 : 9-Verhältnis auf. Dagegen kamen bei der Reaktion von **2b** in siedendem Butanol (118°) die beiden Spaltungsrichtungen im umgekehrten Verhältnis zum Zug: 19% Dibutylacetal

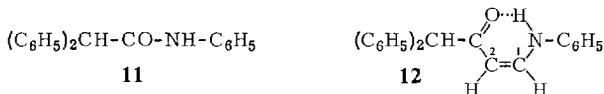
⁹⁾ Zur Definition des 1,4-Dipols: R. Huisgen, M. Morikawa und E. Brunn, Chem. Ber. **100**, 1094 (1967).

9b und 77% Butylester **10b**. Schon bei der Siedetemperatur des Äthanol kam es zur Ringöffnung von **2a**; das Diäthylacetal **9a** und der Äthylester **10a** wurden im 65 : 35-Verhältnis beobachtet.

Eine aktive Auslösung der Cyclobutanon-Ringöffnung zwischen C-2 und C-3 durch die Alkohole erscheint uns weniger wahrscheinlich. Nucleophile Agentien greifen nämlich bevorzugt am Ringcarbonyl an.

Anilinolyse

Die gleiche Konkurrenz zweier Reaktionswege vermag auch das Verhalten von **2b** in Anilin bei 100° zu erklären. Nach mehrtägiger Reaktion isolierte man Diphenylacetanilid (**11**) und *cis*-1-Anilino-2-diphenylacetyl-äthylen (**12**); die NMR-Analyse zeigte 53% **11** und 26% **12** an. **11** ist wohl Sekundärprodukt der Rückspaltung **2b** → **1**, während **12** aus dem Zwitterion **5b** über ein *O,N*-Acetal unter Butanol-Eliminierung hervorgeht.

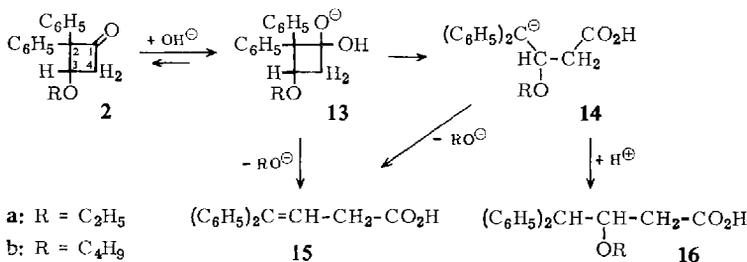


Das IR-Spektrum von **12** ist das eines β -acylierten Enamins; die Bande des assoziierten NH erscheint um 3050/cm (CCl₄). Das 2-H findet man im NMR-Spektrum (CDCl₃) als Dublett bei τ 4.68 mit $J_{1,2} = 7.0$ Hz (*cis*-Kopplung).

Alkalische Ringöffnung

Die alkalische Spaltung des Cyclobutanons **2a** zu etwa gleichen Mengen der Säuren **15** und **16a**⁵⁾ wurde schon eingangs erwähnt. Die beiden Säuren wurden von den amerikan. Autoren synthetisiert⁵⁾. Es sei erwähnt, daß die Methylenprotonen der Äthoxygruppe in **16a** wegen der Nachbarschaft des Asymmetriezentrums anisochron sind.

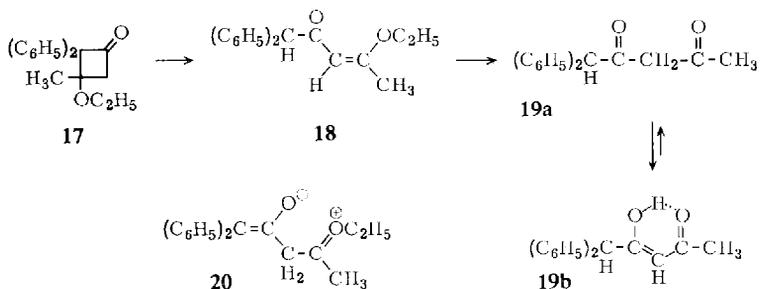
Die Leichtigkeit der Ringöffnung ist eindrucksvoll. Es bedarf nicht einmal 5proz. methanolischer Kalilauge⁵⁾; in Aceton vollzog sich mit 0.1*n* NaOH die Spaltung so rasch, daß man das Säureäquivalent durch Rücktitration bestimmen konnte. Bei der entsprechenden Spaltung von **2b** traten die beiden 4.4-Diphenyl-buttersäure-Abkömmlinge **15** und **16b** im Verhältnis 1 : 2.2 auf. Das NMR-Spektrum von **16b** zeigte das erwartete Dublett für das 4-H bei τ 5.94.



Der Cyclobutanon-Ringöffnung zwischen C-1 und C-2 geht wohl die Hydroxyl-Addition an die Carbonylgruppe zu **13** voraus. Die Öffnung zum Benzhydryl-Anion ist infolge des Freiwerdens der Ringspannungsenergie irreversibel. Protonierung von **14** und Abgabe des Butylat-Ions konkurrieren miteinander unter Bildung von **16** und **15**. Da die beiden Säuren unter den Reaktionsbedingungen stabil sind, müssen sie auf unterschiedlichen Wegen entstehen. Eine direkte Bildung von **15** aus **13** ist denkbar.

B. 2-Äthoxy-propen und 1-Äthoxy-isobuten

Die Umsetzung von **1** mit 2-Äthoxy-propen in Äther bei Raumtemperatur brachte 96% des ungesättigten Ketons **18**. Daß das Cyclobutanon **17** Vorstufe ist, ging aus der Umsetzung in Benzol hervor. Nach 1 Stde. beobachtete man noch die Cyclobutanon-Carbonylschwingung bei 1770/cm neben den Absorptionen des acylierten Vinyläthers **18** bei 1690 und 1580/cm; nach weiteren 3 Stdn. war die 1770/cm-Bande verschwunden. Bei der Umsetzung in Deuteriochloroform bei -10° ließen sich Bildung und Ringöffnung von **17** anhand des Methyl-Singulets bei τ 8.33 verfolgen; nach 150 Min. lagen **17** und **18** im 9 : 1-Verhältnis vor.



Das einfache NMR-Spektrum von **18** entsprach der Erwartung. Mit wäßrigem Alkali erlitt das ungesättigte β -Äthoxy-keton **18** Hydrolyse zum 1.1-Diphenyl-pentandion-(2,4) (**19**). IR- und Kernresonanzdaten erlaubten den Schluß, daß das Diketon in $CDCl_3$ zu 87%, in Benzol zu 88% als Enol-chelat **19b** vorliegt.

Es ist naheliegend, die hohe Neigung von **17** zur Ringöffnung mit der Stabilisierung des Oxonium-carbonium-Ions im Zwitterion **20** in Zusammenhang zu bringen. Dies sagt wiederum nichts darüber aus, ob **20** als Zwischenstufe bei der Cycloaddition von **1** an den Vinyläther passiert wird.

Die trisubstituierte Doppelbindung des 1-Äthoxy-isobutens reagierte merklich langsamer mit **1**; nach einem Monat in Acetonitril bei Raumtemperatur isolierte man 43% **21** mit Carbonylschwingung bei 1767/cm.



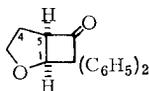
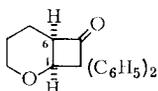
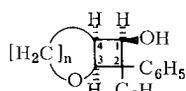
Erst das mit Lithiumaluminiumhydrid erhaltene Carbinol **22** bewies die Orientierung. Die 1- und 3-ständigen Ringprotonen treten nämlich als Singulets bei τ 5.77 (verbreitert) und 6.14 (scharf) auf; das Ergebnis der umgekehrten Additionsrichtung des Diphenylketens müßte Dubletts aufweisen. Obwohl das Cyclobutanol **22** ölig ist, sprach das NMR-Spektrum für weitgehende konfigurative Einheitlichkeit. Vermutlich nähert sich das komplexe Hydrid dem Carbonyl von der weniger behinderten Seite und bringt **22** mit *cis*-Sauerstoff-Funktionen hervor.

Der Cyclobutanon-Ring in **21** erwies sich als erstaunlich thermostabil; **21** war gegen überschüssiges Diphenylketen bei 150° resistent.

Über die Addition von **1** an *cis*- und *trans*-Propenyl-propyl-äther als 1.2-disubstituierte Äthylene berichtet eine nachstehende Mitteilung¹⁰.

C. Cyclische Vinyläther

Schon bei 0° vollzog sich die 1-Addition an 2,3-Dihydro-furan rasch und praktisch quantitativ unter Bildung von **23**. Etwas langsamer, aber ebenfalls vollständig, trat **1** mit 2,3-Dihydro-pyran zum gleichermaßen kristallinen Addukt **24** zusammen. Beide Verbindungen wurden schon beschrieben^{6,5} und mit Phenylmagnesiumbromid in offenkettige Diene übergeführt, für die allerdings keine strukturelle Sicherung vorliegt⁶.

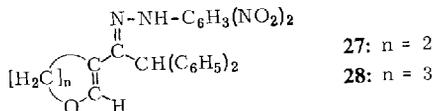
**23****24****25**: n = 2**26**: n = 3

Zwar lassen die Carbonylbanden bei 1770 bzw. 1768/cm für **23** und **24** keinen Zweifel am Vorliegen von Cyclobutanonen, jedoch wären die NMR-Spektren (CDCl₃) auch mit der umgekehrten Additionsrichtung vereinbar. In **23** findet sich das 1-H — von den aromatischen Protonen abgesehen — bei tiefstem Feld, nämlich als Dublett bei τ 4.61 mit 6.0 Hz. Die Nachbarschaft des 1-H und zweier 4-H liefert ein Doppeltriplett für das 5-Proton bei τ 6.65. **24** zeigt das 1-H bei τ 5.01 mit $J = 5.5$ Hz.

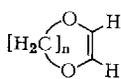
Die Reduktion von **23** und **24** zu den Cyclobutanolen **25** und **26** sollte die Struktur beweisen, da das 3-H unverändert als Dublett zu erwarten war. Leider fielen in beiden Fällen die Signale von 1-H und 3-H so zusammen, daß die Entscheidung nicht möglich war. Die Annahme der Orientierung gemäß **23** und **24** beruht daher auf einem Analogieschluß bzw. wird durch nachfolgende Reaktion gestützt.

Saures 2,4-Dinitro-phenylhydrazin reagierte mit der Ketogruppe von **23** und **24**. Die NMR-Spektren (CDCl₃) lehrten, daß es sich um die ringgeöffneten Hydrazone **27** und **28** handelt. Das Benzhydrylproton findet sich als Singulett bei τ 4.68 bzw. 4.51, während die Singulets eines Vinylprotons bei τ 2.10 bzw. 2.42 auftreten. Auch die tiefrote Farbe weist auf konjugierte 2,4-Dinitro-phenylhydrazone.

¹⁰ R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, Chem. Ber. **102**, 3460 (1969).

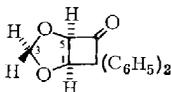


2:1-Addukte des Diphenylketens an 2.3-Dihydro-furan oder 2.3-Dihydro-pyran wurden weder beim Arbeiten mit überschüssigem Keten noch aus **23** und **24** mit Diphenylketen in siedendem Acetonitril erhalten. Dies ist bemerkenswert, da **1** mit Enaminen 2:1-Addukte zu liefern vermag (s. nachstehende Mitteilung).

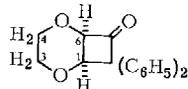


29: n = 1

30: n = 2

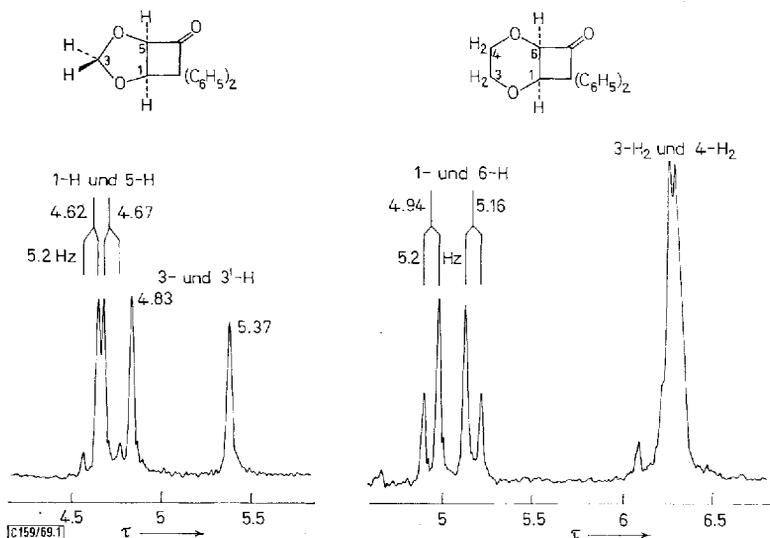


31



32

Aus Gründen des kinetischen Vergleichs interessierten die cyclischen Vinyl-bisäther *1.3-Dioxol* (**29**) und *Dihydro-1.4-dioxin* (**30**). Die IR-Spektren der bei Raumtemperatur erhaltenen 1-Addukte **31** und **32** weisen das Cyclobutanon-Carbonyl bei 1780 bzw. 1782/cm auf. Angesichts der Symmetrie der Ketenophile stellt sich ein Orientierungsproblem hier nicht.



Abbild. 1. Ausschnitte aus den NMR-Spektren der Addukte **31** und **32** bei 60 MHz in Deuteriochloroform mit TMS als innerem Standard

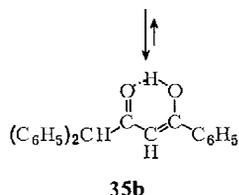
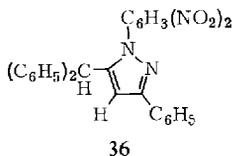
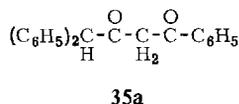
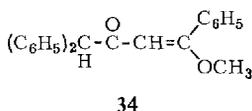
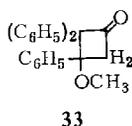
Die NMR-Spektren (Abbild. 1) sind bemerkenswert. Wir neigen dazu, bei **31** die Einprotonen-Singulets bei τ 4.83 und 5.37 auf die *geminalen* 3-H zurückzuführen. Es ist bekannt, daß O-Nachbarschaft einen *positiven* Beitrag zur normalerweise

negativen *gem.*-Kopplung leistet¹¹⁾; für aromatische Methylendioxy-Gruppen fand man $J_{gem} = \pm 1,5$ Hz¹¹⁾ und für Dioxolane $J_{3,3} = 0$ bis ± 2 Hz¹²⁾. Das AB-Spektrum bei 4.62 und 4.67 mit $J = 5.2$ Hz wäre dann dem 1-H und 5-H in **31** zuzuordnen; an die chemische Verschiebung des 1-H in **23** mit τ 4.61 sei erinnert. Der bescheidene Wert für die *cis*-Kopplung $J_{1,5}$ in **31** ist nicht unerwartet. Am Cyclobutan-Ring sind *cis*-Kopplungen kleiner als normal¹³⁾; sie werden mit der Einführung der elektro-negativen O-Funktionen¹¹⁾ weiter vermindert; für *cis*-2.2.4.5-Tetramethyl-dioxolan wurde $J_{4,5} = 5.9$ Hz angegeben¹⁴⁾.

Dem 1-H bei τ 5.01 in **24** entspricht im NMR-Spektrum von **32** ein AB-Spektrum für das 1- und 6-ständige Proton bei 4.94 und 5.16 mit $J = 5.2$ Hz; bei höherem Feld erscheint das ABCD-Spektrum der vier Wasserstoffe in 3- und 4-Stellung.

D. α -Methoxy-styrol

Die Erwartung, daß das 1-Addukt des α -Methoxy-styrols ähnlich leicht wie das 2-Äthoxy-propen-Addukt **17** den 4gliedrigen Ring öffnet, erfüllte sich. Die Umsetzung bei Raumtemperatur erbrachte das 1-Methoxy-1.4.4-triphenyl-buten-(1)-on-(3) (**34**). Das NMR-Spektrum (CDCl₃) zeigt drei Singulets bei τ 4.35, 4.93 und 6.41 im 1:1:3-Verhältnis; die IR-Banden bei 1673 und 1571/cm sind die des α,β -ungesättigten Ketons.



Bei der Reaktion von **1** mit α -Methoxy-styrol ohne Solvens ließ sich das Ansteigen und Abnehmen der Konzentration des Primäraddukts **33** anhand der Cyclobutanon-Bande bei 1778/cm verfolgen. Schon mit wäßr. Methanol unterlag der Vinyläther **34** der Hydrolyse zu 96% 1.1.4-Triphenyl-butandion-(2.4) (**35**), das durch Claisen-Kondensation von Diphenylessigsäure-methylester und Acetophenon mit Natriumamid unabhängig bereitet wurde. Das NMR-Spektrum weist in CDCl₃ ein Gleichgewicht von 96% Enol **35b** mit 4% Diketone **35a** nach. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin erhielt man aus **35** das Pyrazol **36**.

¹¹⁾ A. A. Bothner-By, *Advances Magnetic Resonance* **1**, 195 (1965).

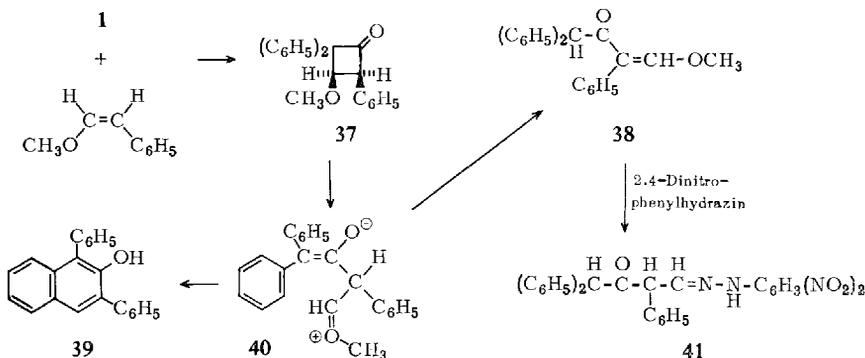
¹²⁾ R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel und J. Hudec, *Tetrahedron* [London] **7**, 355 (1966).

¹³⁾ I. Fleming und D. H. Williams, *Tetrahedron* [London] **23**, 2747 (1967).

¹⁴⁾ F. A. L. Anet, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 747 (1962).

E. *cis*- β -Methoxy-styrol

Die träge Umsetzung von **1** mit *cis*- β -Methoxy-styrol bei Raumtemperatur erbrachte nach 10 Wochen 95% des kristallinen Cycloaddukts **37** mit Carbonylschwingung bei 1770/cm. Das AB-Spektrum (CDCl₃) der 3- und 4-ständigen Protonen tritt bei τ 5.05 und 5.26 mit $J_{3,4} = 7.3$ Hz auf.



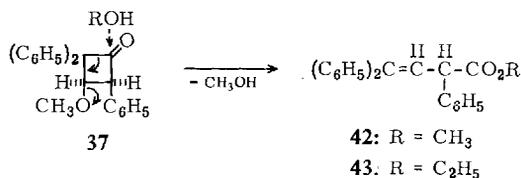
Beim Erhitzen auf 100° erlitt **37** Ringöffnung zwischen C-2 und C-3 unter Bildung des ungesättigten Ketons **38**; dieses Stellungsisomere von **34** findet strukturelle Bestätigung im IR- und NMR-Spektrum. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gelangte man von **38** zum Hydrazon **41** des α -Diphenylacetyl-phenylacetaldehyds. Im NMR (CDCl₃) beweist das AX-Spektrum bei τ 2.16 und 5.09 mit $J_{1,2} = 6.9$ Hz, daß dem aldehydischen 1-Proton ein 2-H benachbart ist. Auch die NH-Bande bei 3290/cm spricht für das Vorliegen eines *Aldehyd*-2,4-dinitro-phenylhydrazons¹⁵⁾.

Eine andersartige Umwandlung ging das Cyclobutanon **37** bei der Adsorption aus Äther an Aluminiumoxid ein. Man isolierte 97% 1,3-Diphenyl-naphthol-(2) (**39**). Die hypochrome Verschiebung der UV-Maxima, verglichen mit denen von **3**, geht wohl auf eine sterische Mesomeriehinderung zurück. Die OH-Valenzschwingung bei 3470/cm und das NMR-Singulett bei τ 4.17 für OH stützen die Analogie mit der oben beobachteten Cyclisierung **2** \rightarrow **3**. Möglicherweise erfolgen der Naphthol-Ringschluß (über ein **4** entsprechendes β -Tetralon-Derivat) und der Übergang in den β -acylierten Vinyläther **38** über ein und dieselbe Zwischenstufe, nämlich den 1,4-Dipol **40**; welche Mediumeffekte die Wege zu **38** bzw. **39** eröffnen, ist noch unbekannt. Bemerkenswert ist, daß weder Toluolsulfonsäure in Benzol noch Eisessig bei Raumtemperatur eine Veränderung des Cyclobutanons **37** auslösen.

Dagegen erlitt **37** in Methanol schon bei Raumtemperatur eine Isomerisierung zum Carbonester **42** mit nichtkonjugiertem Methoxycarbonyl. Daß Äthanol zum Äthylester **43** führte, wies auf eine Alkohololyse des Cyclobutanon-Rings zwischen C-1 und C-2 mit nachträglicher Methanol-Abspaltung. Es handelt sich um die Ringsprengung, die bei **2** erst mit verdünntem Alkali beobachtet wurde (**2** \rightarrow **15**, **16**). Die Buttersäure-

⁵⁾ L. A. Jones, J. C. Holmes und R. B. Seligman, *Analytic. Chem.* **28**, 191 (1956).

ester-Derivate **42** und **43** zeigen die Dubletts des tert. H und des Vinyl-H bei τ 5.52 (bzw. 5.60) und 3.42 mit $J = 10.3$ Hz (bzw. 10.5 Hz).

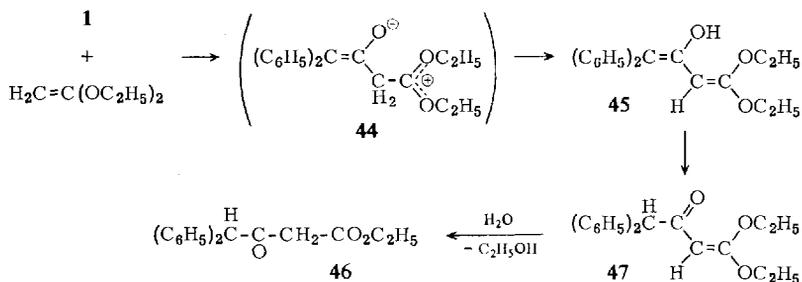


Nach mehrmonatiger Reaktion des *cis*- β -Methoxy-styrols mit überschüssigem **1** erhielt man neben **37** und **38** zwei Verbindungen $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{O}_3$, in denen Addukte des Vinyläthers mit 2 Moll. Diphenylketen vorliegen. Die Klärung dieser Produkte ist noch nicht abgeschlossen.

F. Keten-diäthylacetal

Zwei Alkoxy-Gruppen am gleichen Äthylen-Kohlenstoff lassen eine besonders starke Aktivierung erwarten. *Scarpati* und Mitarbb.^{16, 17} erhielten in einer hübschen Studie aus Dialkylketen-acetalen und Diphenylketen 3.3-Dialkoxy-cyclobutanone. Monosubstituierte Ketenacetale oder Keten-dimethylacetal selbst ergaben mit **1** die offenkettigen β -Diphenylacetyl-Derivate, die eine zweite Molekel **1** in 1.4-Cycloaddition zu ungesättigten δ -Lactonen aufnehmen können.

Erfolgt die Bildung des β -Diphenylacetyl-ketenacetals über die Stufe des 2+2-Cycloaddukts? Wir setzten Keten-diäthylacetal mit einem Äquiv. **1** bei -40° um und gelangten praktisch quantitativ zu einem farblosen kristallinen Produkt, das beim Aufwärmen auf Raumtemperatur schmolz und erneut kristallin erstarrte. Das Sekundärprodukt ist das Acyl-ketenacetal **47**; CO- und CC-Doppelbindung führen zu starken IR-Banden bei 1664, 1588 und 1540/cm. Das NMR-Spektrum von **47** entsprach mit nichtäquivalenten Äthoxy-Gruppen der Erwartung. Schon beim Zutritt von Luftfeuchtigkeit, rascher beim Durchschütteln der Ätherlösung mit 0.1*n* HCl, ging **47** in 4.4-Diphenyl-acetessigsäure-äthylester (**46**) über, dessen Konstitution aus der sauren Spaltung in 1.1-Diphenyl-aceton (**6**) folgte. Die Hydrolyseempfindlichkeit von Acylketenacetalen ist bekannt¹⁸⁾.



16) R. *Scarpati* und D. *Sica*, Gazz. chim. ital. **92**, 1073 (1962).

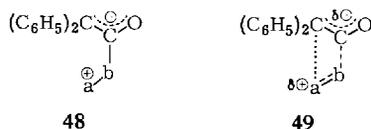
17) R. *Scarpati*, D. *Sica* und C. *Santacroce*, Tetrahedron [London] **20**, 2735 (1964).

18) S. M. *McElvain* und G. R. *McKay*, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6086 (1956).

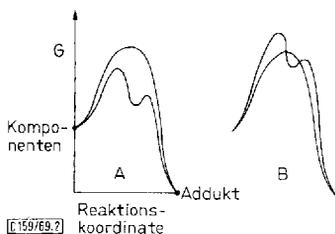
Das oben erwähnte kristalline Primärprodukt ist nicht der Cyclobutanon-Abkömmling, sondern die Enolform **45**. Im rasch aufgenommenen IR-Spektrum (CHCl_3) trat die OH-Schwingung bei $3420/\text{cm}$ auf; sie verschwand innerhalb von 15 Min. Das NMR-Spektrum (CDCl_3), bei -40° aufgenommen, zeigte ausschließlich **45** an. Das Enol-H fand sich als Singulett bei τ 2.03, das Vinylproton bei 5.41. Bei Raumtemperatur ging das Spektrum von **45** rasch in das von **47** über.

G. Das Zwitterion bei Ringschluß und Ringöffnung

Alle Orientierungsphänomene, die bei den 1-Additionen an Alkene und Vinyläther auftreten, sind die von zwitterionischen Zwischenstufen **48** erwarteten. Allerdings sind die Daten auch mit dem Übergangszustand **49** einer einstufigen Mehrzentren-Addition vereinbar; die ungleiche Schließung der beiden neuen σ -Bindungen macht dabei die Stabilisierung einer *partiellen* Carboniumladung auf a, der späteren 3-Position des Cyclobutanonrings, notwendig.



Für mehrere Reaktionen der Cyclobutanone wurden oben die 1,4-Dipole **5**, **20** und **40**, d.s. Zwitterionen der Art **48**, verantwortlich gemacht. Wenngleich deren Auftreten hypothetisch ist, sei betont, daß diese präparativen Befunde nichts Schlüssiges für oder gegen das Auftreten von **48** bei der Cycloaddition aussagen. In Abbild. 2 sind zwei Kombinationen der Energieprofile ein- und zweistufiger Cycloadditionen angegeben. Bei A erfolgt die Keten-Addition über **48**. Die Alkohololyse der Cyclobutanone **2** ist mit diesem Schema nur unter der Annahme vereinbar, daß die Spaltung des 1,4-Dipols **5** in Keten und Vinyläther bezüglich ihrer Geschwindigkeit mit der Alkohol-Addition an **5** konkurrieren kann. Wir möchten die letztere Reaktion für rascher halten. Bei B folgt die Cycloaddition dem einstufigen Weg; in der Rückreaktion sind die Umkehr der Cycloaddition und die Bildung des 1,4-Dipols energetisch vergleichbar.



Abbild. 2. Kombinationen der Energieprofile ein- und zweistufiger Keten-Cycloadditionen. Die für Ein- und Zweistufenprozeß verschiedenen Reaktionskoordinaten wurden so übereinanderprojiziert, daß die Punkte für Komponenten und Addukt zusammenfallen

Im Fall des Ketenacetals wurde keine Evidenz für das Auftreten eines Cyclobutanons gewonnen. Dies allein besagt nicht viel; es ist aber möglich, daß mit zunehmender Stabilisierung der positiven Ladung der Mechanismus über das Zwitterion **48** attraktiver wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung des Forschungsvorhabens gedankt. Herr G. Staudinger war an der Ausführung der Versuche beteiligt. Herrn H. Huber schulden wir für die Messung der IR-Spektren, Herrn H. Schulz für die Ausführung der Mikroanalysen Dank. Herrn Dr. H. Bestian, Farbwerke Hoechst, danken wir für die freundliche Überlassung von Dioxol und Dioxen.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden mit dem Varian A-60 (stets Tetramethylsilan als innerer Standard), die IR-Spektren mit dem Leitz-Spektrophotometer, Modell III, aufgenommen. Molekulargewichte bestimmte man mit dem Mechrolab-Dampfdruckosmometer. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die NMR-Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet, wenn nicht anders (AB-Spektrum usw.) vermerkt.

Äthylvinyläther

3-Äthoxy-2.2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (2a): Beim Übergießen von 2.58 g (13.3 mMol) *Diphenylketen* (1)³⁾ mit 5.00 g (69.5 mMol) *Äthylvinyläther* vollzog sich unter Außenkühlung mit Wasser die exotherme Reaktion (Reinst-Stickstoff als Schutzgas). Nach 2 Stdn. hinterließ das Abdampfen des überschüss. Vinyläthers i. Vak. einen farblosen Kristallkuchen mit Schmp. 67–69°. Umlösen aus Petroläther gab 2.89 g (82%) mit Schmp. 67–69° (Lit.: 71–72°⁴⁾, 67–69°⁵⁾, 67% Ausb.⁵⁾).

IR (KBr): C=O 1778; Benzolschwingungen fallender Intensität 1493, 1599, 1580; C—O 1085, 1104, 1121; arom. CH-Wagging 698, 751/cm.

NMR (CDCl₃): OC₂H₅ q τ 6.60 und t 8.96 mit *J* = 7.0 Hz; 4-H₂ m 6.35–7.2, teilweise überdeckt von OCH₂-q; 3-H t 5.19 mit *J*_{3,4} = 6.4 Hz, 10 arom. H m 2.45–2.9.

Hurd und *Kimbrough*⁵⁾ konstatierten die langsame Zers. von **2a** beim Aufbewahren. Wir bestätigen dies für unreine Präparate und wiesen als Produkt NMR-spektroskopisch vornehmlich den Acyl-vinyläther **7a** nach. Reine **2a**-Präparate sind dagegen haltbar und verändern sich weder beim 4stdg. Rückflußkochen in Acetonitril noch beim 3täg. Aufbewahren mit 3 Mol-% konz. Schwefelsäure in Äther bei Raumtemp.; es ist noch nicht klar, welche Katalysatoren den Übergang **2a** → **7a** fördern. Auch die rasche Destillation bei 130–160° (Bad)/0.001 Torr (rückstandsfrei) überstand **2a** zum größten Teil; die IR-Bande des *Diphenylketens* bei 2100/cm zeigte geringe Rückspaltung an.

Thermolyse von 2a: 1.18 g **2a** erhitzte man 3 Stdn. im 150°-Bad bei Normaldruck und destillierte anschließend i. Hochvak.: 654 mg blaßgelbes Öl. Die NMR-Analyse mit 1.1.2.2-Tetrachlor-äthan als zugewogenem Standard ergab 24% **7a** neben *Diphenyllessigsäure-äthylester* und etwas *Diphenyllessigsäure*.

Äthanolyse von 2a: 2Täg. Rückflußkochen von 4.92 g **2a** in 50 ccm absol. Äthanol und Abrotieren des Solvens gaben 5.36 g Öl, dessen NMR-Vergleich mit authent. Präparat auf ca. 35% *Diphenyllessigsäure-äthylester* (**10a**) wies, der wohl der Rückspaltung **2a** → **1** entstammt; Benzhydrylproton als s bei τ 4.99 (CDCl₃). Die NMR-Signale (CDCl₃) der zu 65% auftretenden Komponente passen auf *4.4-Diphenyl-acetouctaldehyd-diäthylacetal* (**9a**): 4-H s τ 4.79, 2-H₂ d 7.90 und 1-H t 5.07 mit *J*_{1,2} = 5.6 Hz; OCH₂ nichtäquivalent, von den beiden qd sind 8 Linien gut erkennbar, die zwei q bei 6.46 und 6.51 mit *J* = 7.0 Hz bilden; CH₃ t 8.88 mit *J* = 7.0 Hz. Die Äthylaufspaltung ist derjenigen des Acetaldehyd-diäthylacetals¹⁹⁾

¹⁹⁾ N. S. Bhacca, L. F. Johnson und J. N. Shoolery, NMR Spectra Catalog, Nr. 143, Varian Associates, 1962.

ähnlich. Im IR-Spektrum (Film) des Destillats fand sich das C=O des *Äthyl-diphenylacetats* (**10a**) bei 1732, das von **9a** bei 1719/cm.

Vom vorstehenden Destillat erhitzte man 4.24 g mit einem Kristall *p-Toluolsulfonsäure* 45 Min. auf 120–140°/11 Torr, wobei Äthanol-Abspaltung aus **9a** stattfand. Nach Hochvak.-Destillation lehrte die NMR-Analyse, daß, auf eingesetztes **2a** bezogen, 34% *Diphenylessigsäure-äthylester* (**10a**) und 57% *1-Äthoxy-4,4-diphenyl-buten-(1)-on-(3)* (**7a**) vorlagen. Die höhersiedende Fraktion gab aus Pentan kristallines **7a**, Schmp. 57–59°.

NMR von **7a**: Vinylprotonen in 1- und 2-Position AB τ 2.35 und 4.33 mit $J_{1,2} = 12.5$ Hz; 4-H s 4.88; OC₂H₅ q 6.12 und t 8.78 mit $J = 7.0$ Hz; 10 arom. H s 2.75.

IR (KBr) von **7a**: C=O 1672, C=C 1595; C–O 1077, 1229, 1241; vinyl. *trans*-CH-Wagging 980/cm.

C₁₈H₁₈O₂ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 80.96 H 6.82

3-Oxo-4,4-diphenyl-butyraldehyd-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (**8**): Der siedenden Lösung von 126 mg **7a** in 15 ccm Äthanol fügte man 1.4 Moläquiv. des äthanol.-schwefelsauren Reagens zu; nach Umlösen aus Methylenchlorid/Äthanol 152 mg (77%) goldgelbe feine Nadeln, Schmp. 191–193° (Essigester/Äthanol).

IR (KBr): C=O 1718, C=N 1615, NO₂ 1332 und 1518, NH 3372/cm.

NMR (CDCl₃): 4-H s τ 4.80, 1-H d 0.91 und 2-H₂ d 6.33 mit $J_{1,2} = 5.5$ Hz.

C₂₂H₁₈N₄O₅ (418.4) Ber. C 63.15 H 4.34 N 13.29 Gef. C 63.40 H 4.56 N 13.25

Alkalische Hydrolyse von 2a: Der Lösung von 1.50 g (5.71 mMol) **2a** in 55 ccm säurefreiem Aceton setzte man 70 ccm wäbr. 0.1 *n* NaOH zu, rührte 15 Min. bei Raumtemp. und titrierte mit 0.1 *n* HCl gegen Phenolphthalein zurück; Alkaliverbrauch: 56.0 ccm, ber. 57.1 ccm. Nach Abdestillieren des Acetons und Zusatz von Lauge schüttelte man evtl. Neutralanteile mit Äther aus. Ansäuern mit 2 *n* H₂SO₄ und Ausäthern gab 1.45 g farbloses Gemisch von **15** und **16a** mit Schmp. 105–125°. Die Strukturen von **15** und **16a** wurden bereits gesichert⁵⁾. Wir trennten durch fraktionierte Kristallisation und nahmen die NMR-Spektren auf:

a) *3-Äthoxy-4,4-diphenyl-buttersäure* (**16a**) kristallisierte aus der benzol. Lösung der Rohsäuren und wurde aus wäbr. Äthanol weiter gereinigt, Schmp. 144–146° (Lit.⁵⁾: 145 bis 148°. NMR (CDCl₃): 2-H₂ d τ 7.48, 3-H dt 5.54 und 4-H d 5.97 mit $J_{2,3} = 5.5$ und $J_{3,4} = 8.3$ Hz. Das m von OCH₂ bei 6.3–7.3 läßt von den 16 Signalen, für nichtäquiv. H erwartet, 13 erkennen; die *J*-Werte zu CH₃ hin sind gleich, daher CH₃ t 9.07 mit $J = 7.0$ Hz.

b) *4,4-Diphenyl-buten-(3)-säure* (**15**) gewann man aus dem Rückstand der benzol. Mutterlauge durch Umlösen aus Petroläther (60–80°); Schmp. 110–112° (Lit.⁵⁾: 114–117°. NMR (CDCl₃): 2-H₂ d τ 6.81 und 3-H t 3.76 mit $J_{2,3} = 7.3$ Hz.

c) Aus dem NMR-Spektrum des Rohgemischs ergab sich durch Flächenvergleich **16a** : **15** = 1 : 1.1.

Butylvinyläther

3-Butyloxy-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (**2b**): Die orangefarbene, anfänglich eisgekühlte Lösung von 6.33 g (32.6 mMol) **1** in 5 ccm trockenem Benzol entfärbte sich nach Zusatz von 6.60 g (66 mMol) *Butylvinyläther* (gaschromatograph. rein nach Säulenchromatographie an Florisil, Sdp.₇₂₀ 92.5°) in 3 Stdn.; nach Entfernen des Flüchtigen i. Vak. nahm man in Petroläther auf, filtrierte von einer Trübung ab und erhielt beim Einengen 9.51 g (99%) des farblosen, analysenreinen Öls **2b**.

IR (Film): C=O 1779, C–O 1081, 1122/cm.

NMR (CDCl₃): 3-H t τ 5.22 mit $J_{3,4} = 6.4$ Hz, 4-H₂ und O-CH₂ m 5.65–6.8, $J_{4,4}$ wahrscheinl. 15.5 Hz; CH₃ t 9.18 mit $J = 7.1$ Hz; 10 arom. H m 2.45–2.85.

C₂₀H₂₂O₂ (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.69 H 7.57

Thermolyse von 2b

a) 8.50 g (28.9 mMol) **2b** gaben bei der Destillation bis 200° (Badtemp.)/0.001 Torr 5.10 g orangefarbenes Destillat, das durch Wasserzusatz entfärbt wurde. Der äther. Lösung ließen sich mit verd. Natronlauge 1.87 g *Diphenylelessigsäure* entziehen, was einer 30proz. Rückbildung von **1** entspricht. Das Neutralprodukt war uneinheitlich.

b) 1.39 g **2b** wurden mit 200 mg neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-Stufe I) gemischt und bei 130–180° (Bad)/0.001 Torr destilliert: 1.15 g gelbes Öl, das mit wenig Methanol entfärbt wurde. NMR (CDCl₃)-Flächenvergleich mit zugewogenem Tetrachloräthan (τ 4.27) zeigte 54% **2b** (τ 5.22) und 28% *Diphenylelessigsäure-methylester* (τ 4.99) an.

c) Beim 24stdg. Erhitzen von 1.50 g (5.10 mMol) **2b** auf 150° unter Normaldruck gingen 110 mg farblos über, die laut Gaschromatogramm (Silicon XE 60, 4.5 m, 1.5 at H₂, 73°, Ret.-Zeit 6.5 Min.) vornehmlich aus *Butanol* bestanden. Die Destillation bei 170–220°/0.001 Torr hinterließ 329 mg und gab 1.10 g gelbgrünes Öl. Die NMR-Analyse mit 2-Methylnaphthalin als zugewogenem Standard lieferte, bezogen auf **2b**-Einsatz, 318 mg (21%) *1-Butyloxy-2-diphenylacetyl-äthyl* (**7b**, τ 4.85; die strukturelle Sicherung folgt auf S. 3419) und 306 mg (23%) *Diphenylelessigsäure-butylester* (Benzhydriyl-H τ 5.01, OCH₂ t 5.91 mit $J = 6.3$ Hz); im IR-Spektrum trat die Estertande des letzteren bei 1730/cm auf. Die äther. Lösung des Destillats schüttelte man mit 2*n* Na₂CO₃, dann mit *n* NaOH aus. Aus dem Natronlauge-Extrakt schied Säure 158 mg (14%) *1-Phenyl-naphthol-(2)* (**3**) ab. Der Schmp. 60–67° stieg beim Umkristallisieren aus Methanol auf 81–83°.

IR (KBr): O-H (assoz.) 3385, 3460; Aromatenschwingungen 1591 (stärkste), 1608, 1494; OH Deform. und C–O-Valenzschwingung 1189, 1315; arom. CH-Wagging C₆H₅ und Naphthalin-5- bis -8-H 688, 703, 725, 755, 766; Naphthalin-3- und -4-H 818/cm.

Das UV-Spektrum (Äthanol) von **3** ist dem des Naphthols-(2) außerordentlich ähnlich; Feinstruktur wenig geringer: 333 nm (log $\epsilon = 3.58$); 278 nm (3.82), flankiert von Schultern bei 267 und 290 nm; 231 nm (4.79). Naphthol-(2) in Äthanol: 330 (3.39), 274 (3.70) und 226 nm (4.87).

NMR (CDCl₃): OH s (brcit) τ 4.85, 11 arom. H m 2.1–2.9.

C₁₆H₁₂O (220.3) Ber. C 87.24 H 5.49 Gef. C 87.28 H 5.68

Unabhängige Synthese von 3: 311 mg 2-Äthoxy-1-phenyl-naphthalin²⁰⁾ kochte man 15 Stdn. mit 4 ccm Eisessig und 2 ccm Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von rotem Phosphor. Aufarbeitung mit Wasser/Äther lieferte praktisch quantitativ **3**; Misch-Schmp. und IR dienen der Identifizierung.

2b und Zinkchlorid: 2.85 g (9.68 mMol) **2b** in 20 ccm Benzol versetzte man mit 500 mg wasserfreiem Zinkchlorid. Nach 15 Stdn. bei Raumtemp. wusch man mit Wasser, *n* HCl und Wasser. Aus dem Eindampfrückstand gingen bei 170–210°/0.001 Torr 2.01 g blaßgelbes Öl über, das teilweise kristallisierte. Aus der äther. Lösung isolierte man durch Ausziehen mit *n* NaOH und Ansäuern 1.45 g (68%) *1-Phenyl-naphthol-(2)* (**3**) mit Schmp. 74–77°.

Methanolyse von 2b: 1.81 g (6.15 mMol) **2b** erhitzte man mit 5 ccm Methanol 3 Tage im Einschlußrohr auf 100 ± 5°. Entfernen des Methanols, zuletzt Abpumpen i. Hochvak., hinterließ 1.70 g orangegelbes Öl. Dessen NMR-Analyse (CDCl₃) mit 2-Methylnaphthalin

²⁰⁾ R. Huisgen und G. Sorge, Liebigs Ann. Chem. **566**, 162 (1950).

als Standard zeigte an, auf **2b**-Einsatz bezogen: 79% **9c** (CH_2 d τ 7.21), 9% *Diphenyllessigsäure-methylester* (**10c**, OCH_3 s τ 6.34, tert. H s 4.99) und 6% **7c** (d τ 4.30). Der Butyloxy-Rest von **2b** wurde somit vollständig ausgetauscht. Weitere Versuche mit 7täg. Erhitzen auf 100° (3 Tage 120°) ergaben analog 64% (59%) **9c**, 13% (18%) **10c** und 5% (9%) **7c**. Esterbande von **10c** im IR (Film) bei 1740; C=O von **7c** bei 1722/cm.

Fraktionierte Destillation reicherte **10c** im Vorlauf und das *4,4-Diphenyl-acetoacetaldehyd-dimethylacetal* (**9c**) in der Mittelfraktion an; bei 135–140°/0.001 Torr ging **9c**, noch mit 12% **7c** verunreinigt, farblos über.

NMR (CDCl_3) von **9c**: 4-H s τ 4.81, 2-H₂ d τ 7.21 und 1-H t 5.20 mit $J_{1,2} = 5.5$ Hz; OCH_3 s 6.70. — IR (Film) von **9c**: C=O 1717/cm.

Überführung von **9c** in *trans-1-Methoxy-4,4-diphenyl-buten-(1)-on-(3)* (**7c**): Beim Versuch der Reinigung von **9c** durch wiederholte Hochvak.-Destillation ging jeweils ein Teil in **7c** über. Säurekatalyse ist wirksam. 910 mg 80proz. **9c** (20% **7c**) erhitze man mit einem kleinen Kristall *p-Toluolsulfonsäure* 2 Stdn. auf 110°. Destillation bei 155–175° (Bad)/0.001 Torr gab 754 mg gelbes Öl, das laut NMR-Gehaltsbestimmung 79% des Acyl-vinyläthers **7c** enthielt. Dieser kristallisierte aus Pentan in farblosen Spießen, Schmp. 70–72°.

IR (KBr): CO 1680, C=C 1600, 1649 (schwach); vinyl. *trans*-CH-Wagging 980/cm.

NMR (CDCl_3): 1- und 2-H als AB-Spektrum bei τ 2.28 und 4.30 mit $J_{1,2} = 12.5$ Hz (*trans*-Kopplung); OCH_3 s 6.42, 4-H s 4.86, 10 arom. H s 2.75.

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (252.3) Ber. C 80.92 H 6.39 Gef. C 80.65 H 6.44

Butanolyse von **2b**: 4.29 g (14.5 mMol) **2b** kochte man mit 20 ccm *n-Butanol* 15 Stdn. unter Rückfluß, entfernte Butanol bis 40°(Bad)/0.1 Torr und erhielt 5.1 g blaßgelbes Öl, dessen IR-Spektrum (Film) Carbonylbanden bei 1723 und 1737/cm aufwies. Der Vergleich des NMR-Spektrums mit dem von reinem *Diphenyllessigsäure-butylester* (**10b**) und Butanol zeigte 73% **10b** und wenige % Butanol an. Darüber hinaus wiesen weitere Banden auf *4,4-Diphenyl-acetoacetaldehyd-dibutylacetal* (**9b**, 19%): 4-H s τ 4.78, 2-H₂ d 7.19 mit $J_{1,2} = 6.0$ Hz.

Die äther. Lösung von 4.90 g Rohprodukt wurde mit 2*n* NaOH und Wasser gewaschen; bei 140–200°(Bad)/0.001 Torr gingen 4.18 g farbloses Öl über, laut NMR-Spektrum ein Gemisch aus **10b** und **7b**; **9b** hatte bei der Destillation Butanol abgespalten. Zweimalige Redestillation erbrachte bei 150–190°/0.001 Torr 2.86 g (77%) *Diphenyllessigsäure-butylester* (**10b**), noch wenig verunreinigt, und 795 mg (19%) farbloses *1-Butyloxy-4,4-diphenyl-buten-(1)-on-(3)* (**7b**), das nach Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Benzol/Äther 93:7) kristallisierte. Aus Pentan farblose, bei 88–90° schmelzende Nadeln.

IR (KBr) von **7b**: C=O 1696, C=C 1570, C–O 1177; *trans*-vinylische CH-Wagging 980/cm. In CCl_4 ist C=C aufgespalten: 1577, 1590/cm.

NMR von **7b** (CDCl_3): Vinylprotonen 1-H d τ 2.33 und 2-H d 4.22 mit $J_{1,2(\text{trans})} = 12.5$ Hz; 10 arom. H s 2.88; 4-H s 4.85; O–CH₂ t 6.20 mit $J = 6.1$ Hz; CH₃ t 9.11 mit $J = 6.6$ Hz.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.82 H 8.03

NMR von **10b** (CDCl_3): 2-H s τ 5.01, O–CH₂ t 5.91 mit $J = 6.3$ Hz, CH₃ t 9.11, 10 arom. H s (verbreitert) 2.69.

Die Überführung des Acyl-vinyläthers **7b** in *3-Oxo-4,4-diphenyl-butyraldehyd-[2,4-dinitrophenylhydrazon]* (**8**) vollzog sich, wie S. 3417 beschrieben. Ausb. 84%, Schmp. 188–191°, ohne Depression mit dem aus **7a** bereiteten Präparat.

Saure Hydrolyse von **7b**: 221 mg (0.75 mMol) erhitze man in 5 ccm Dioxan und 1 ccm konz. Salzsäure 3 Stdn. auf dem Dampfbad. Mit *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* in schwefelsaurem

Äthanol erhielt man 133 mg (46%) *1,1-Diphenyl-aceton-[2,4-dinitro-phenylhydrazon]* (Derivat von **6**): orangefarbene Nadeln mit Schmp. 141–141.5°, in der Mischprobe identisch mit dem Hydrazon aus authent. **6**²¹⁾.

Anilinolyse von 2b: 1.87 g (6.35 mMol) **2b** und 16 g frisch dest. *Anilin* erwärmte man 3 Tage auf 100°, zog den Basenüberschuß i. Vak. ab und rieb mit Methanol an: 1.40 g blaßgelbes Kristallgemisch mit Schmp. 145–170°. Aus Chloroform kristallisierten 710 mg *Diphenylacetanilid* (**11**), Schmp. 179–181°, ohne Depression in der Mischung mit authent. Material.

IR (KBr) von **11**: Amid-I 1658, Amid-II 1553; starke Benzolbanden 1497, 1502, 1603; NH 3300/cm.

NMR (CDCl₃) von **11**: tert. H s τ 4.98, 15 arom. H s 2.76.

Die eingeengte Chloroform-Mutterlauge schied auf Ätherzusatz 310 mg farblose Nadeln des *cis-1-Anilino-4,4-diphenyl-buten-(1)-ons-(3)* (**12**) mit Schmp. 140–150° ab. Die NMR-Analyse des Mutterlauge-Rückstandes (380 mg) mit Tetrachloräthan als Standard zeigte 179 mg **11** und 175 mg **12** an; die eingangs erwähnte methanol. Mutterlauge hinterließ 1.00 g braunes Öl, das laut NMR-Analyse noch 80 mg **11** und 40 mg **12** enthält. Ausbeuten: 969 mg **11** (53%), 525 mg **12** (26%).

Nach Dünnschichtchromatographie (Silicagel, Benzol) erhielt man das Acyl-enamin **12** aus Methylenchlorid/Äther rein, Schmp. 157–159°.

IR (KBr): C=O 1629, C=C 1565, starke Bande 1109, arom. und *cis*-vinylische CH-Wagging 683, 696, 727, 755/cm. IR (CCl₄): NH assoz. Doppelbande 3020, 3055/cm.

NMR (CDCl₃): 4-H s τ 4.91, 2-H d 4.68 mit $J_{1,2} = 7.0$ Hz, 1-H dd hebt sich unvollständig von den arom. H ab; NH d (breit) τ 1.68 mit $J_{N,1} = 11$ Hz.

C₂₂H₁₉NO (313.4) Ber. C 84.31 H 6.11 N 4.47 Gef. C 84.32 H 6.12 N 4.34

Alkalische Hydrolyse von 2b: 3.67 g (12.4 mMol) reagierten in 50 ccm Aceton mit 130 ccm 0.1 *n* NaOH; Rücktitration mit 0.1 *n* HCl nach wenigen Min. zeigte Verbrauch von 113.9 ccm Lauge an, 91.5% entsprechend. Aceton wurde abrotiert; der wäbr. Phase entzog man mit Methylenchlorid etwas Neutralprodukt. Nach Ansäuern der wäbr. Lösung isolierte man 3.42 g eines Säuregemischs mit Roh-Schmp. 65–80°; das NMR-Spektrum wies auf **16b** und **15** im Verhältnis 2.2:1. Die Trennung gelang durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther (40–50°). Die *4,4-Diphenyl-buten-(3)-säure* (**15**) schmolz bei 114–115° und war identisch mit dem Präparat aus **2a**. Aus der Mutterlauge erhielt man *3-Butyloxy-4,4-diphenylbuttersäure* (**16b**) mit Schmp. 81–82° (Pentan).

IR (KBr): C=O 1702, C–O (Äther) 1099/cm.

NMR (CDCl₃): 4-H d τ 5.94 mit $J_{3,4} = 8.2$ Hz, 3-H dt 5.60 mit $J_{2,3} = 5.5$ Hz, 2-H₂ d 7.48 mit $J_{2,3} = 5.5$ Hz, 10 arom. H s (verbreitert) 2.75; OCH₂ linienreiches m 6.4–7.2, vermutlich wegen Nichtäquivalenz.

C₂₀H₂₄O₃ (312.4) Ber. C 76.89 H 7.74 Gef. C 76.92 H 7.65

Reduktion von 2b mit Lithiumaluminiumhydrid: 1.42 g (4.8 mMol) **2b** in 10 ccm Äther behandelte man mit 6 ccm äther. 0.21 *m* LiAlH₄ (1.25 mMol). Die übliche Aufarbeitung mit Destillation bei 145–150°(Bad)/0.003 Torr gab 930 mg (65%) *3-Butyloxy-2,2-diphenylcyclobutanol-(1)* als farbloses Öl. Das NMR-Spektrum war zu komplex, um strukturelle Rückschlüsse zu erlauben.

²¹⁾ E. E. Schultz und S. Mickey, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 343 (1955).

IR (Film): OH 3420 und 3520 (Schulter); C—O 1062 und 1068/cm.

$C_{20}H_{24}O_2$ (296.4) Ber. C 81,04 H 8,16 Gef. C 81,29 H 8,23

2-Äthoxy-propen

2-Äthoxy-5,5-diphenyl-penten-(2)-on-(4) (**18**): 2,50 g (12,9 mMol) **1** reagierten mit 4,34 g (50 mMol) 2-Äthoxy-propen²² (nach 2 mal. Destillation über K_2CO_3 und über etwas 1 gaschromatograph. rein, Sdp.₇₂₀ 61°) in 10 ccm Äther in 1 Stde. bei Raumtemp.; Abziehen des Solvens und des überschüss. Ketenophils i. Vak. und Tieftemperatur-Kristallisation aus Petroläther ergaben 3,49 g (96%) blaßgelben Rohprodukts. Aus Äther farblose, bei 71–73° schmelzende Polyeder.

IR (KBr): C=O 1675, C=C 1575, C—O 1104 und 1246; *trans*-vinylische CH-Wagging 794, arom. CH-Wagging 699, 744/cm.

NMR ($CDCl_3$): 1- H_3 s τ 7,68, 3-H s 4,50, 5-H s 4,92; OC_2H_5 q 6,20 und t 8,80 mit $J = 7,0$ Hz; 10 arom. H s 2,75.

$C_{19}H_{20}O_2$ (280,4) Ber. C 81,39 H 7,19 Gef. C 81,24 H 7,26

Nachweis des 3-Äthoxy-3-methyl-2,2-diphenyl-cyclobutanons-(1) (**17**): Die Reaktion von **1** mit 2-Äthoxy-propen in Benzol bei 20° führte nach 1 Stde. zur Entfärbung; nach Abdampfen des Flüchtigen i. Vak. bei Raumtemp. erhielt man 5,40 g blaßgelbes Öl, das bei 1770/cm (Film) die Cyclobutanon-Schwingung aufwies. Diese war nach weiteren 3 Stdn. verschwunden. In einem anderen Versuch reagierten 0,95 mMol **1** mit 0,75 mMol 2-Äthoxy-propen in 1 ccm säurefreiem $CDCl_3$ bei –10°. Neben dem Methyl-Singulett des Äthoxypropens bei τ 8,20 nahm ein Singulett bei τ 8,33 an Intensität zu, das wir dem 3- CH_3 von **17** zuschreiben. Etwas später trat das CH_3 -Singulett von **18** bei 7,68 auf. Nach 2,5 Stdn. lagen **17** und **18** im 9:1-, nach weiteren 4 Stdn. im 4:6-Verhältnis vor. Mit einiger Sicherheit kann ein AB-System bei τ 6,54 und 6,86 mit $J = \pm 16$ Hz den *gem.* Ringprotonen in **17** zugeschrieben werden. Auch bei –40° wurde noch Ringöffnung **17** \rightarrow **18** beobachtet.

Alkalische Hydrolyse von **18**: 5,20 g rohes **18** in Äther schüttelte man mit 0,1 *n* KOH in Wasser; man destillierte das aus der äther. Phase gewonnene Öl bei 150–165°(Bad)/0,02 Torr: 4,33 g (93%) 1,1-Diphenyl-pentandion-(2,4) (**19**), das aus Pentan bei tiefer Temperatur farblos mit Schmp. 46–48° kristallisierte. $FeCl_3$ in Methanol: rotbraun.

IR (CCl_4): C=O des H-Chlats **19b** sehr breit bei 1596; O—H...O 2700/cm (ca. 300/cm breit).

NMR in $CDCl_3$ (Benzol) zeigt Enol- und Ketoform nebeneinander. Enol **19b**: O—H...O s (breit) τ –5,4 (–5,78), vinylisches 3-H s 4,50 (4,73), 1-H s 5,05 (5,17), 5- H_3 s 8,02 (8,49). Ketoform **19a**: 1-H s 4,75 (4,91), 3- H_2 s 6,39 (6,84), 5- H_3 s 7,90 (8,37). Die verstärkten und gedehnten Methyl-Singuletts eignen sich am besten für die Integration, die zu **19a**: **19b** = 13:87 in $CDCl_3$ und 12:88 in Benzol führte. Auch die Flächenverhältnisse von 3-H und 5-H beider Tautomeren stimmten damit überein.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252,3) Ber. C 80,92 H 6,39 Gef. C 80,82 H 6,48

1-Äthoxy-isobuten

Darstellung: Man destillierte langsam 40 g Isobutyraldehyd-diäthylacetal und 0,1 g *p*-Toluol-sulfonsäure aus dem 110°-Bad; das Äthanol/Äthoxyisobuten-Gemisch wurde in wäbr.

²² M. A. Dolliver, T. L. Gresham, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith und W. E. Vaughan, J. Amer. chem. Soc. **60**, 440 (1938).

Natriumcarbonat aufgefangen. Der äther. Auszug des Destillats wurde zur Entfernung des Äthanol 5 mal mit Wasser gewaschen und lieferte bei der Destillation 19 g (69%) *l*-Äthoxyisobuten. Das redestillierte Präparat mit Sdp.₇₂₀ 92° (Lit.²³): 94°/760 Torr) war gaschromatographisch einheitlich (Ret.-Zeit 98 Sek. an 4.5 m Silicon XE 60 bei 80°, 2.5 at H₂).

3-Äthoxy-4,4-dimethyl-2,2-diphenyl-cyclobutanon-(1) (**21**): 3.05 g (15.7 mMol) **1** und 4.30 g (43 mMol) *l*-Äthoxyisobuten in 10 ccm Acetonitril bewahrte man 1 Monat bei Raumtemp. auf, hydratisierte noch vorhandenes **1** mit wäbr. Aceton, entfernte die Lösungsmittel, nahm in Äther auf und entzog mit Natriumcarbonatlösung 1.46 g *Diphenylessigsäure*, 6.9 mMol **1** entsprechend. Die äther. Phase hinterließ 2.03 g Neutralprodukt, aus dem bei 120–150° (Bad)/0.02 Torr 1.35 g gelbgrünes Öl und bei 150–210°/0.02 Torr 0.32 g gelbes Öl übergingen. Die Hauptfraktion wurde aus Äther an Aluminiumoxid (Woelm neutral, Akt.-Stufe I, 150 × 15 mm-Säule) chromatographiert und lieferte 1.12 g (43%) farbloses **21**, aus Petroläther Schmp. 62–70°. Nach mehrfachem Umlösen aus dem gleichen Solvens derbe, bei 69.5–71° schmelzende Polyeder.

IR (KBr): C=O 1767, C–O 1118, aufgespaltene aromatische CH-Wagging 695, 704, 739, 747/cm.

NMR (CDCl₃): zwei 4-CH₃ s τ 8.81, 3-H s 5.50, OC₂H₅ q 6.45 (Anzeichen von Aufspaltung) und t 8.89 mit *J* = 7.0 Hz.

C₂₀H₂₂O₂ (294.4) Ber. C 81.60 H 7.53 Gef. C 81.80 H 7.77

3-Äthoxy-4,4-dimethyl-2,2-diphenyl-cyclobutanol-(1) (**22**): 392 mg **21** wurden mit 20 ccm 0.2 *m* äther. LiAlH₄ 12 Stdn. rückflußgekocht und gaben bei der üblichen Aufarbeitung mit Destillation bei 130–135° (Bad)/0.002 Torr 347 mg (88%) farbloses Öl.

NMR (CDCl₃): 3-H s τ 6.14, 1-H s (breit) 5.77, 4-CH₃(A) s 8.81 und 4-CH₃(B) s 9.05; OH s (breit) 8.16; OC₂H₅ q 6.40 und t 8.72 mit *J* = 7.0 Hz; 10 arom. H m 2.0–3.0.

21 und *Diphenylketen*: 9.3 mMol **21** und 15 mMol **1** erhitze man 5 Stdn. auf 150°. Man behandelte mit wäbr. Aceton, schüttelte aus Äther die *Diphenylessigsäure* mit Natriumcarbonat aus und erhielt 278 mg Öl, das nur die IR- und NMR-Signale von **21** aufwies. Mit Petroläther daraus 257 mg (95%) **21** mit Schmp. 68–70°.

2.3-Dihydro-furan

7,7-Diphenyl-2-oxa-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) (**23**): Die exotherme Reaktion von 5.79 g (29.8 mMol) **1** und 9.12 g (130 mMol) *2,3-Dihydro-furan* (nach Reinigung²⁴) Sdp.₇₂₀ 53.5 bis 54°, gaschromatograph. 98proz.; präparative Gaschromatographie an 3 m Silicon 550 bei 50° mit 5 at H₂ gab reines Präparat) wurde durch Einstellen in Eiswasser gemäßig; nach 1 Min. war die gelbe Farbe verschwunden. Man entfernte überschüss. Ketenophil i. Vak. und isolierte 7.88 g (100%) farbloses **23** mit Schmp. 117–119°; aus Äthanol derbe, bei 122–124° schmelzende Spieße (Lit.⁶): Schmp. 124–126°, Ausb. 58%).

IR (KBr): C=O 1770, C–O 1091/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H d τ 4.61 mit *J*_{1,5} = 6.0 Hz, 5-H dt 6.65 mit *J*_{4,5} = 9.7 und *J*_{1,5} = 6.0 Hz; 3-H₂ m (11 Linien erkennbar) 5.8–6.3; 4-H₂ m 7.7–8.5; 10 arom. H m 2.25–2.95.

C₁₈H₁₆O₂ (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 81.61 H 6.08

In einem weiteren Versuch kochte man 28.2 mMol **1** in 15 ccm Acetonitril am Rückflußkühler unter Stickstoff und tropfte in 45 Min. 15 mMol *2,3-Dihydro-furan* zu. Die Aufarbeitung gab 2.53 g *Diphenylessigsäure* (87% des **1**-Überschusses) und 3.55 g (90%) **23** mit

²³ M. G. Voronkow, J. physic. Chem. (russ.) **22**, 975 (1948); C. A. **43**, 456 (1949).

²⁴ D. A. Barr und J. B. Rose, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3766.

Schmp. 121–122°. Unter Bedingungen, die optimal für die Bildung eines 2:1-Addukts durch 1,4-Dipolare Cycloaddition sein sollten, gelangte man also nur zum Cyclobutanon. Auch das NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte keine weiteren Signale.

7.7-Diphenyl-2-oxa-bicyclo[3.2.0]heptanol-(6) (**25**): 2.02 g (7.6 mMol) **23** wurden mit 13 mMol Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm Äther 15 Stdn. bei 20° reduziert. Die übliche Aufarbeitung gab 2.01 g (99%) **25** mit Schmp. 130–135°; aus Äthanol umgelöst, Schmp. 135–136.5°.

IR (KBr): OH (asso.) 3390, C–O Valenzschwingung und OH-Deformation 1076, 1087, 1136; arom. CH-Wagging 688, 697, 740/cm.

C₁₈H₁₈O₂ (266.3) Ber. C 81.17 H 6.81 Gef. C 81.25 H 6.74

Die Oxydation mit Chromsäure in Pyridin führte wieder zu **23** zurück.

3-Diphenylacetyl-4,5-dihydro-furan-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (**27**): 1.00 g (3.78 mMol) **23** setzte man mit 5.77 mMol 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in Äthanol. Schwefelsäure 30 Min. auf dem Dampfbad um. Nach Erkalten 1.01 g (60%) rohes Hydrazon mit Schmp. 194–209°; aus Essigester/Äthanol tiefrote Nadeln mit Schmp. 222–224°.

IR (KBr): NH 3285, C=N 1616, NO₂ 1320 und 1518/cm.

NMR (CDCl₃): NH s τ –1.01, Benzhydryl-H s 4.68, Vinyl-H s 2.10; zwei C₆H₅ s 2.72; C₆H₃(NO₂)₂ d 0.94, dd 1.77 und d 2.23.

C₂₄H₂₀N₄O₅ (444.4) Ber. C 64.86 H 4.54 N 12.61 Gef. C 64.92 H 4.53 N 12.67

2.3-Dihydro-pyran

8.8-Diphenyl-2-oxa-bicyclo[4.2.0]octanon-(7) (**24**): Die Mischung von 5.61 g (28.9 mMol) **1** und 7.3 g (87 mMol) 2,3-Dihydro-pyran (Reinigung an Al₂O₃-Säule, Sdp.₇₃₀ 85°, gaschromatograph. rein) war nach 1 Tag unter Stickstoff bei Raumtemp. entfärbt. Nach Entfernen des Flüchtligen i. Vak. blieben 8.08 g (100%) mit Schmp. 148–151° zurück; aus Essigester Schmp. 152.5–154° (Lit.⁵); Schmp. 154–155°, Ausb. 88%.

IR (KBr): C=O 1768, C–O 1043/cm.

NMR (CDCl₃): 1-H d τ 5.01 mit J_{1,6} = 5.5 Hz, 3-H₂ und 6-H m (schlecht aufgelöst) bei 6.0–6.4 bzw. 6.4–7.0.

In einem weiteren Versuch ließ man 4.03 g (20.8 mMol) **1** mit 0.68 g (8.1 mMol) 2,3-Dihydro-pyran in 5 ccm absol. Acetonitril 6 Wochen bei Raumtemp. reagieren. Aufnehmen in Äther, Ausschütteln mit Natriumcarbonat und Ansäuern des alkalischen Auszugs gab 2.23 g Diphenylessigsäure, 83% des überschüss. **1** entsprechend. Die äther. Phase lieferte 1.78 g (79%) **24**, Schmp. 153–154°. Das NMR-Spektrum der Mutterlauge bot keinen Anhaltspunkt für ein 2:1-Addukt obiger Komponenten.

8.8-Diphenyl-2-oxa-bicyclo[4.2.0]octanol-(7) (**26**): 1.62 g (5.8 mMol) **24** reduzierte man mit 6.0 mMol Lithiumaluminiumhydrid in 80 ccm Äther bei Raumtemp. in 2 Tagen. Aufarbeitung wie oben erbrachte 1.59 g (98%) mit Schmp. 135–141°. Aus Äthanol farblose, bei 143–144.5° schmelzende Polyeder.

IR (KBr): O–H 3510, C–O-Valenz- und OH-Deformationsschwingung 1044, 1067, 1132, 1287/cm.

C₁₉H₂₀O₂ (280.4) Ber. C 81.39 H 7.19 Gef. C 81.32 H 7.26

3-Diphenylacetyl-5,6-dihydro-pyran-[2,4-dinitro-phenylhydrazon] (**28**): Aus **24** bereitet, wie oben für **23** → **27** beschrieben. Aus Essigester/Äthanol tiefrote glänzende Tafeln vom Schmp. 179–182°.

IR (KBr): NH 3265, C=N 1610/cm.

NMR (CDCl₃): NH s τ -0.76, Benzhydryl-H s 4.51, Vinyl-H s 2.42, 6-H₂ t (breit) 5.87.

C₂₅H₂₂N₄O₅ (458.5) Ber. C 65.49 H 4.84 N 12.22 Gef. C 65.22 H 4.87 N 11.93

1.3-Dioxol und Dihydro-1.4-dioxin

7.7-Diphenyl-2.4-dioxa-bicyclo[3.2.0]heptanon-(6) (**31**): Die Lösung von 2.24 g (11.5 mMol) **1** und 0.83 g 1.3-Dioxol (**29**)²⁵ in 5 ccm absol. Acetonitril enthielt nach 6 Tagen bei Raumtemp. kein **1** mehr. Die Hochvak.-Destillation bei 140–150° (Bad) war von teilweiser Rückspaltung begleitet; die orangegelbe Farbe des Destillats und seine IR-Bande bei 2100/cm wiesen auf **1**. Nach Einwirkung von wäbr. Aceton, Entfernung der *Diphenylessigsäure*, Säulenchromatographie an Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt.-Stufe I) aus Äther, Einengen und Aufnahmen in Petroläther schieden sich bei -70° 1.60 g (52%) Kristalle ab, Schmp. 65.5 bis 66.5° (Äther/Hexan).

IR (KBr): C=O 1780, C-O 1078, 1086, 1101, 1150; Benzolschwingungen abnehmender Intensität 1491, 1601, 1580/cm.

NMR (CDCl₃): Abbild. 1, 10 arom. H m τ 2.35–2.95.

C₁₇H₁₄O₃ (266.3) Ber. C 76.67 H 5.30 Gef. C 76.87 H 5.25

8.8-Diphenyl-2.5-dioxa-bicyclo[4.2.0]octanon-(7) (**32**): 2.95 g (15.2 mMol) **1** reagierten mit 4.42 g (51.4 mMol) *Dihydro-1.4-dioxin* (**30**)²⁶ (Sdp.₇₃₀ 94°, nach Destillation über wenig **1** gaschromatographisch rein) unter Stickstoff bei Raumtemp. 6.5 Wochen. Mit wäbr. Aceton überführte man etwas **1** in *Diphenylessigsäure*, rotierte das Solvens ab, schüttelte die Ätherlösung mit Natriumcarbonat aus und wusch mit Wasser. Die eingeeengte äther. Lösung kristallisierte aus Chloroform/Petroläther: 3.42 g (80%) mit Schmp. 157–158°.

IR (KBr): C=O 1782, C-O 1094, 1145/cm. NMR (CDCl₃): Abbild. 1.

C₁₈H₁₆O₃ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75 Gef. C 76.96 H 5.80

α -Methoxy-styrol

1-Methoxy-1.4.4-triphenyl-buten-(1)-on-(3) (**34**): Das nach *Moureu*²⁷ dargestellte α -Methoxy-styrol war nicht rein. Nach zweimal. präparativer Gaschromatographie an 6m-Säule Silicon XE 60 bei 140° und 5 at H₂ gewann man ein 95proz. Präparat. 1.3 mMol **1** und 8.5 mMol α -Methoxy-styrol beließ man 3 Stdn. bei Raumtemp., destillierte bis 200° (Bad)/0.001 Torr, chromatographierte das rote Destillat aus Äther an Al₂O₃ (Woelm, Akt.-Stufe I, 100 × 15 mm-Säule) und erhielt durch Tieftemperatur-Kristallisation 215 mg (51%) farblose Nadeln, Schmp. 98–99.5°. Die Konfiguration an der Doppelbindung ist unbekannt.

IR (KBr): C=O 1673, C=C 1571, C-O 1093, 1251; vinyl. CH-Wagging 793; arom. CH-Wagging 695, 737/cm. NMR (CDCl₃): S. 3412.

C₂₃H₂₀O₂ (328.4) Ber. C 84.12 H 6.14 Gef. C 84.39 H 5.98

Nachweis des 3-Methoxy-2.2.3-triphenyl-cyclobutanons-(1) (**33**): Man ließ die Komponenten wie oben 3 Stdn. bei Raumtemp. reagieren; das IR-Filmspektrum zeigte eine Carbonylschwingung bei 1778/cm neben derjenigen von **34**. Nach Abziehen des Methoxystyrols bis 80° (Bad) i. Hochvak. war die Cyclobutanon-Bande verschwunden.

Hydrolyse von **34**: Rohes ungesätt. Keton **34**, aus 17.5 mMol **1** und 38 mMol α -Methoxy-styrol erhalten, kochte man nach Entfernen überschüss. Ketenophils mit 75proz. wäbr.

²⁵ N. D. Field, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3504 (1961).

²⁶ R. K. Summerbell und R. R. Umhoefer, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3016 (1939).

²⁷ C. Moureu, Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 493 (1904).

Methanol auf; beim Erkalten schieden sich 5.26 g (96%) 1.1.4-Triphenyl-butandion-(2.4) (**35**) mit Schmp. 119–127° ab. Aus Äthanol umkristallisiert, derbe, bei 127.5–129° schmelzende Spieße. FeCl₃ in Methanol: weinrot. Das Keton-Enol-Verhältnis betrug laut NMR 4:96.

IR (KBr): Breite C=O-Absorption des Enolchelats **35b** bei 1530, der sich die Aromaten-schwingungen (1492, 1500) überlagern. In der CHCl₃-Lösung zeigt die breite C=O-Absorption Maxima bei 1570 und 1596. Die CCl₄-Lösung läßt bei 2400–2800/cm O–H...O erkennen.

NMR (CDCl₃): Starke Signale des Enolchelats für 1-H s τ 4.89, 3-H s 3.80, OH s (breit) –6.03. Signale der Ketoform erst bei Verstärkung sichtbar: 1-H s 4.58, 3-H₂ s 5.88; die Integration weist auf 4%.

C₂₂H₁₈O₂ (314.4) Ber. C 84.05 H 5.77 Gef. C 84.09 H 5.82

3-Phenyl-1-[2.4-dinitro-phenyl]-5-benzhydryl-pyrazol (**36**): 410 mg (1.30 mMol) **35** versetzte man in 20 ccm siedendem Äthanol mit 20 ccm äthanol.-schwefelsaurer Lösung von 2.9 mMol 2.4-Dinitro-phenylhydrazin. Nach Erkalten 500 mg (80%) feine gelbe Nadeln, Schmp. 193 bis 195° (Essigester/Äthanol).

IR (KBr): Pyrazol-Ringschwingung 1611, NO₂ 1346 und 1537/cm; kein NH.

NMR (CDCl₃): Benzhydryl-H s τ 4.69, 4-H s 3.67.

C₂₈H₂₀N₄O₄ (476.5) Ber. C 70.58 H 4.23 N 11.76 Gef. C 70.76 H 4.19 N 11.54

Unabhängige Synthese von **35**: In 5.80 g (25.6 mMol) Diphenylessigsäure-methylester und 3.0 g (25 mMol) Acetophenon in 50 ccm abs. Äther rührte man bei –10° 2.5 g (ca. 60 mMol) Natriumamid ein, hewahrte 2 Tage bei Raumtemp. auf, versetzte mit 100 ccm Eiswasser und zog 2 mal mit Methylenchlorid aus. Die vereinigten organ. Phasen gaben nach Abziehen flüchtiger Anteile bis 160°/0.001 Torr 2.02 g Vorlauf. Aus 2.29 g, die bei 160–220° (Bad)/0.001 Torr übergangen, kristallisierten mit Äthanol 458 mg (6%) Diketon **35** mit Schmp. 123–125°; nach Tieftemperatur-Kristallisation aus Äther Schmp. 127.5–128.5°, in Mischprobe und IR identisch mit obigem Präparat.

cis-β-Methoxy-styrol

Darstellung aus Phenylacetylen mit Natriummethylat²⁸⁾. Zur Reinigung filtrierte man 130 ccm Methoxy-styrol über 150 g Al₂O₃ (Woelm, basisch, Akt.-Stufe I); die ersten 45 ccm waren gaschromatographisch einheitlich. Dem Produkt kommt nach IR-Spektrum²⁹⁾ und NMR-Spektrum³⁰⁾ die cis-Konfiguration zu.

3^c-Methoxy-2.2.4^c-triphenyl-cyclobutanon-(1) (**37**): Unter Reinstickstoff bewahrten wir die Mischung von 4.75 g (24.4 mMol) **1** und 10.7 g (80 mMol) cis-β-Methoxy-styrol 10 Wochen bei Raumtemp. im Dunkeln auf. Aus der hellgrünen Lösung gewann man durch Hochvak.-Destillation aus dem 20°-Bad 5.4 g Methoxy-styrol zurück. Der zähe grüne Rückstand kristallisierte durch und wurde mit Petroläther gewaschen: 7.57 g (95%) mit Schmp. 95–97°. Aus Äther/Petroläther umgelöst, schmelzen die farblosen, glänzenden Kristalle bei 97–98°. Die Reaktion ist launisch; gelegentlich wurden nur Folgeprodukte des Ringketons isoliert, ohne daß die Katalysephänomene klar wären. Isoliertes **37** wurde nämlich weder von Eisessig (5 Tage 20°) noch von p-Toluolsulfonsäure in Benzol bei 20° verändert.

UV (Äthanol): Schultern bei 312 nm (log ε = 2.72) und 256 (3.62).

²⁸⁾ C. Moureu, Bull. Soc. chim. France (3) **31**, 526 (1904).

²⁹⁾ S. I. Miller, J. Amer. chem. Soc. **78**, 6091 (1956).

³⁰⁾ R. Huisgen, L. Möbius und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 1138 (1965).

NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ 7.06, 3-H und 4-H Dubletts bei 5.05 und 5.26 mit $J_{3,4} = 7.3$ Hz; 15 arom. H m 2.4–2.85.

C₂₃H₂₀O₂ (328.4) Ber. C 84.12 H 6.14 Gef. C 83.90 H 6.19

Thermolyse von 37: 200 mg wurden unter Stickstoff 90 Min. auf 100° erhitzt. Aus Äther/Pentan kamen 134 mg (67%) *1-Methoxy-2.4.4-triphenyl-buten-(1)-on-(3)* (**38**) in farblosen, bei 125.5–126.5° schmelzenden Nadeln. Die gleiche Verbindung wurde auch erhalten, als das Produkt aus **1** und *β-Methoxy-styrol* durch Destillation bei 180–210° (Bad)/0.001 Torr aufgearbeitet wurde; daneben trat etwas **39** auf. Die Konfiguration an der Doppelbindung von **38** wurde nicht ermittelt.

IR (CHCl₃) von **38**: C=O 1676, C=C 1588, C–O (sehr stark) 1118 und 1260; im KBr-Spektrum breite Bande mit Maxima bzw. Schultern bei 1576, 1595, 1610 und 1632/cm.

UV (Äthanol): 275 nm (log ε = 4.07).

NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ 6.31, 1-H s 2.53, 4-H s 4.71.

C₂₃H₂₀O₂ (328.4) Ber. C 84.12 H 6.14 Gef. C 84.44 H 6.18

α-Diphenylacetyl-phenylacetaldehyd-[2.4-dinitro-phenylhydrazon] (**41**): 167 mg **38** kochte man 90 Min. mit äthanol.-schwefelsaurer *2.4-Dinitro-phenylhydrazin*-Lösung und isolierte 243 mg (97%) gelbes **41** mit Schmp. 175–176°; aus Essigester Nadelchen mit Schmp. 178 bis 179°.

IR (KBr): N–H 3290, C=O 1705, C=N 1614, NO₂ 1326, 1336, 1507, 1520; arom. CH-Wagging 694, 703, 721, 733, 746, 833, 844/cm.

NMR (CDCl₃): Benzhydryl-H s τ 4.73, CO–CH– d 5.09 und –CH=N d 2.16 mit $J = 6.9$ Hz.

C₂₈H₂₂N₄O₅ (494.5) Ber. C 68.01 H 4.58 N 11.33 Gef. C 67.65 H 4.56 N 11.32

Überführung von 37 in 1.3-Diphenyl-naphthol-(2) (**39**): 290 mg (0.885 mMol) **37** in 10 ccm absol. Äther rührte man mit 7 g Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt.-Stufe I). Nach 2 Stdn. goß man in ein Chromatographierohr ein und cluierte mit 100 ccm Methanol. Abdampfen der Lösungsmittel gab 255 mg (97%) farbloses **39** mit Schmp. 112–114°. Aus Benzol/Petroläther Schmp. 113–114°.

IR (KBr): O–H 3470, C–O 1224; arom. CH-Wagging (stärkste Banden) 702, 747, 756, 767, 785, 856, 887/cm.

UV (Äthanol): 310 nm (log ε = 3.98), 255 (4.61). Keine Feinstruktur.

NMR (CDCl₃): OH s τ 4.17, 15 arom. H m (breit, nicht aufgelöst) 2.0–3.2.

C₂₂H₁₆O (296.4) Ber. C 89.16 H 5.44 Gef. C 89.31 H 5.31

Methanolyse von 37: 100 mg in 4 ccm *Methanol* bewahrte man 5 Tage bei Raumtemp. auf, befreite vom Solvens, zuletzt i. Hochvak.: *2.4.4-Triphenyl-buten-(3)-säure-methylester* (**42**) blieb als gelbes Öl zurück.

IR (Film): Ester-CO 1734, C–O 1156, arom. CH-Wagging 696, 732, 765/cm.

NMR (CDCl₃): OCH₃ s τ 6.33, 2-H d 5.52 und 3-H d 3.42 mit $J_{2,3} = 10.3$ Hz.

Der analog aus **37** mit *Äthanol* erhaltene *Äthylester* **43** zeigt die Esterabsorption bei 1740/cm (Film). NMR (CDCl₃): OC₂H₅ q τ 5.85 und t 8.81 mit $J = 7.1$ Hz; 2-H d 5.60 und 3-H d 3.42 mit $J_{2,3} = 10.5$ Hz.

Keten-diäthylacetal

3-Hydroxy-1.1-diäthoxy-4.4-diphenyl-butadien-(1.3) (**45**): 3.96 g (34 mMol) frisch dest. *Keten-diäthylacetal*³¹⁾ in 30 ccm Pentan versetzte man bei –40° in 2 Stdn. tropfenweise

³¹⁾ S. M. McElvain und D. Kundiger, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 506 (1955).

unter Rühren mit 5.59 g (28.8 mMol) **1** in 30 ccm Pentan; der Kolben trug eine seitlich ange-setzte Glasfritte. Der abgeschiedene farblose Niederschlag wurde unter Stickstoff-Druck fil-triert, mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. vom Solvens befreit: 8.85 g (99%) **45**, die unter Stickstoff bei -78° aufbewahrt wurden. Löste man eine Probe rasch in säurefreiem Chloroform und nahm das IR-Spektrum auf, dann zeigte eine Absorption bei 3420/cm das assoz. OH an; nach 5 Min. war die Extinktion schon auf 20% des Anfangswertes gesunken.

Das NMR-Spektrum wies nach Lösen in säurefreiem CDCl_3 schon die Banden von **45** und **47** auf. Günstiger war es, 0.79 mMol **1** in 0.5 ccm säurefreiem CDCl_3 im NMR-Rohr bei -78° mit 0.80 mMol *Keten-diäthylacetal* 3 Stdn. reagieren zu lassen und bei -40° das NMR-Spektrum von **45** aufzunehmen: OH s τ 2.03, Vinyl-H s 5.41, zwei OCH_2 q 5.85 und 6.36, zwei CH_3 t \approx 8.68 nicht voll aufgelöst; 10 arom. H s 2.71.

1,1-Diäthoxy-4,4-diphenyl-buten-(1)-on-(3) (**47**): Ließ man **45** unter trockenem Stickstoff auf Raumtemp. aufwärmen, dann schmolz es zu einem orangeroten Öl, das erneut durchkristallisierte und Schmp. $57-65^{\circ}$ aufwies. Aus Benzol/Petroläther farbloses **47** mit Schmp. $70-72^{\circ}$. Einwaage für C,H-Analyse unter trockenem Stickstoff.

IR (KBr): C=O 1678, C=C 1557 (breit); (reines CHCl_3): C=O und C=C 1664, 1588 und 1540/cm.

NMR (CDCl_3): Vinyl-H s τ 5.32, Benzhydryl-H s 4.59, zwei OCH_2 q 5.83 und 6.13 mit $J = 7.0$ Hz, zwei CH_3 t (verbreitert) 8.72, 10 arom. H s 2.77.

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (310.4) Ber. C 77.39 H 7.14

Gef. C 76.99 H 7.02 Mol.-Gew. 319 (osmometr. in Benzol)

4,4-Diphenyl-acetessigsäure-äthylester (**46**)

a) **47** verliert beim Aufbewahren an der Luft in 1 Tag 10% seines Gewichts und zerfließt zum öligen *Ester* **46**. Bei $150-170^{\circ}$ (Bad)/0.002 Torr gingen 94% farbloses **46** über. Rotbraune FeCl_3 -Reaktion in Methanol.

b) 1.26 g **47** in 15 ccm Äther schüttelte man mit 5 ccm 0.1*n* HCl, wusch mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und befreite vom Solvens. Hochvak.-Destillation erbrachte 0.89 g (78%) **46**.

IR (CCl_4): eine schwache Absorption bei 3430/cm weist auf das Enolautomere.

NMR (CDCl_3) läßt Keton: Enol \approx 89:11 erkennen. Ketoform: 2-H₂ s τ 6.57, 4-H s 4.72, OC_2H_5 q 5.98 und t 8.90 mit $J = 7.0$ Hz, 10 arom. H s 2.82. Enolform: Vinyl-H und Benzhydryl-H s 5.04 und 5.12.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (282.3) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.76 H 6.33

Ketonspaltung von 46: 458 mg **46** in 5 ccm Dioxan und 3 ccm konz. Salzsäure kochte man 8 Stdn. unter Rückfluß. Man arbeitete mit Äther/Wasser auf und destillierte bei $150-180^{\circ}$ (Bad)/0.03 Torr 272 mg (79%) *1,1-Diphenyl-aceton* (**6**), welches mit *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* zu 97% das S. 3420 (oben) beschriebene orangerote Hydrazon lieferte.