

Walter Ried und Rolf Neidhardt<sup>1)</sup>

## Über Ringschlußreaktionen im Anschluß an die Allenumlagerung von 1-Methoxy-1.1.5.5-tetraaryl-pentin-(2)-onen-(4) mit anorganischen Säurehalogeniden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 19. Januar 1970)

Durch Umsetzung der Grignard-Verbindungen von 1-Methoxy-1.1-diaryl-propinen-(2) **3** mit Diphenylacetaldehyd (**4**) zu den sekundären Alkinolen **5** und deren anschließende Oxydation werden 1-Methoxy-1.1.5.5-tetraaryl-pentin-(2)-one-(4) **6** erhalten. — **6a** reagiert mit Thionylchlorid in CCl<sub>4</sub> zum Allenketon **11**, im Überschuß von Thionylchlorid sowie mit PCl<sub>5</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> tritt Ringschluß zum substituierten Dihydrofuran **15a** ein. Mit PBr<sub>3</sub> entsteht aus **6a** neben dem Dihydrofuranderivat **15b** das Cyclopentenon **14**, sowie — bei Variation der Reaktionsbedingungen — ein drittes isomeres Produkt **13**.

### Cyclisation Reactions in Addition to the Acetylene-Allene Rearrangement of 1-Methoxy-1,1,5,5-tetraarylpent-2-yn-4-ones with Inorganic Acid Halides

By reaction of the Grignard compounds of 1-methoxy-1,1-diarylpropynes-(2) **3** with diphenyl acetaldehyde (**4**) to the secondary alkynols **5** and their subsequent oxidation the 1-methoxy-1,1,5,5-tetraarylpent-2-yn-4-ones **6** are formed. — With thionyl chloride in CCl<sub>4</sub> as solvent **6a** reacts to form the allenic ketone **11**, whereas in excess of thionyl chloride as well as with PCl<sub>5</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> cyclisation to the substituted dihydrofurane **15a** occurs. By reaction of **6a** with PBr<sub>3</sub> the cyclopentenone **14** is formed together with the dihydrofurane derivative **15b** and, by variation of the reaction conditions, a third isomeric product **13**.

### A. Darstellung von 1-Methoxy-1.1.5.5-tetraaryl-pentin-(2)-onen-(4)

Die Darstellung von  $\alpha,\beta$ -Acetylenketonen kann allgemein durch Umsetzung von Alkynyl-alkalisalzen mit Säurehalogeniden<sup>2,3)</sup> oder Säureanhydriden<sup>2,4)</sup>, von Alkynyl-Grignard-Verbindungen mit Säureanhydriden<sup>5,6)</sup> oder Ketenen<sup>7)</sup>, durch Reaktion von Alkynyl-Schwer-

<sup>1)</sup> Teil der Dissertat. R. Neidhardt, Univ. Frankfurt/Main 1968; s. auch Diplomarb. R. Neidhardt, Univ. Frankfurt/Main 1963.

<sup>2)</sup> W. Ziegenbein, Äthinylierung und Alkinylierung, S. 35/36 und 126, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1963 (Zusammenf.).

<sup>3)</sup> E. André, Ann. Chimie [8] **29**, 562–596 (1913).

<sup>4)</sup> D. Nightingale und F. Wadsworth, J. Amer. chem. Soc. **67**, 416 (1945).

<sup>5)</sup> G. Gamboni, V. Theus und H. Schinz, Helv. chim. Acta **38**, 255 (1955).

<sup>6)</sup> J. W. Kroeger und J. A. Nieuwland, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1861 (1936).

<sup>7)</sup> J. C. Combret, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **259**, 1416 (1964); L. J. Smith und H. H. Hoehn, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1175 (1941).

metall-Verbindungen mit Säurehalogeniden<sup>2,8)</sup>, durch Oxydation sekundärer Alkinole mit  $\text{CrO}_3$ <sup>3,9)</sup> oder  $\text{MnO}_2$ <sup>10)</sup>, durch Dehydrohalogenierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter  $\alpha$ -<sup>11)</sup> oder  $\beta$ -Bromketone<sup>12)</sup>, sowie nach weiteren speziellen Methoden erfolgen<sup>13-15)</sup>.

1-Hydroxy-1.1-dialkyl-alkin-(2)-one-(4) wurden durch  $\text{CrO}_3$ -Oxydation der entsprechenden sekundären Alkinole erstmals dargestellt<sup>9)</sup>. Nach Acetalisierung der Hydroxylgruppe in 1.1-Dialkyl-propin-(2)-olen-(1) mit Dihydropyran wurden aus deren Grignard-Verbindungen mit Acetanhydrid 1-[Tetrahydropyranyl-(2)-oxy]-1.1-dialkyl-pentin-(2)-one-(4) in technischem Maßstab erhalten<sup>16)</sup>.

Die Darstellung 1.1.5.5-tetraaryl-substituierter Pentinone **6** gelingt nur durch  $\text{CrO}_3$ -Oxydation der entsprechenden Pentinole **5**.

Zur Synthese von **5** geht man von den 1-Methoxy-1.1-diaryl-propinen-(2) (**2a-j**) aus, die aus den 1.1-Diaryl-propin-(2)-olen-(1) (**1a-j**) mit Dimethylsulfat<sup>17)</sup> leicht hergestellt werden können. Jedoch sind nur aus **2a-e** durch Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid in THF<sup>18)</sup> die Grignard-Verbindungen **3a-e** und durch sofortige Weiterumsetzung mit Diphenylacetaldehyd (**4**) die gewünschten Pentinole **5a-e** zugänglich.

Bei der Reaktion von **2f** und **2h-j** mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  tritt starke Verfärbung der Reaktionslösung ein, die auf Zersetzung schließen läßt, und die weitere Umsetzung mit **4** führt nicht zu **5f** bzw. **5h-j**. In **2g** ist das H-Atom durch den Einfluß der beiden Nitrogruppen so sauer, daß es mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  stürmisch zu einem unlöslichen Salz **3g** reagiert, aus dem bei der Hydrolyse **2g** großenteils zurückerhalten wird.

Tetrahydropyranyläther von 1.1-Diaryl-propin-(2)-olen-(1) lassen sich -- im Gegensatz zu den von Robertson<sup>16)</sup> beschriebenen Tetrahydropyranyläthern von 1.1-Dialkyl-propin-(2)-olen-(1) -- mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  infolge Zersetzung überhaupt nicht in die entsprechenden Grignard-Verbindungen überführen.

Die freien 1.1-Diaryl-propin-(2)-ole-(1) reagieren mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  sofort zu Bis-Grignard-Verbindungen, die wegen schlechter Löslichkeit und möglichen unerwünschten Nebenreaktionen ebenfalls nicht zur Synthese von **5** geeignet sind.

Bei der Oxydation von **5a-d**, die nach Jones und Mitarbb.<sup>9)</sup> mit  $\text{CrO}_3$  in wäßrigem, schwefelsaurem Aceton erfolgt, werden die Methoxy-pentinone **6a-d** bei Verwendung reiner Ausgangssubstanzen und reinen Acetons zum Teil in recht guten Ausbeuten erhalten.

<sup>8)</sup> A. G. Davies und R. J. Puddephatt, J. chem. Soc. [London] C **1968**, 317; A. M. Sladkow und J. R. Gol'ding, Z. org. Chim. **3**, 1338 (1967).

<sup>9)</sup> K. Bowden, I. M. Heilbron, E. R. H. Jones und B. C. L. Weedon, J. chem. Soc. [London] **1946**, 39.

<sup>10)</sup> J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, B. A. Hems, A. B. A. Jansen und T. Walker, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1096.

<sup>11)</sup> C. L. Bickel, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2134 (1947).

<sup>12)</sup> P. E. Eaton und C. E. Stubbs, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5722 (1967).

<sup>13)</sup> V. Grignard und Tchéoufaki, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 901 (1929).

<sup>14)</sup> M. J. Murray und F. F. Cleveland, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1363 (1941).

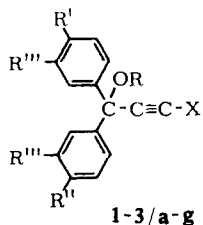
<sup>15)</sup> M. Tiffeneau und Y. Deux, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **213**, 753 (1941); **214**, 892 (1942).

<sup>16)</sup> D. N. Robertson, J. org. Chemistry **26**, 335 (1961); Dow Chemical Co. (Erf. D. N. Robertson), Amer. Pat. 2916501 v. 3. 2. 1958/8. 12. 1959; C. **1960**, 14836.

<sup>17)</sup> W. Chodkiewicz und P. Cadot, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **247**, 2383 (1958).

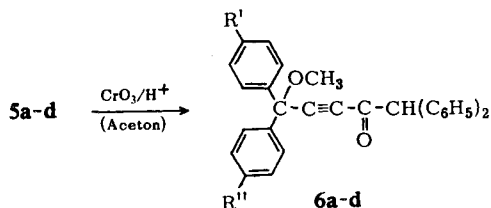
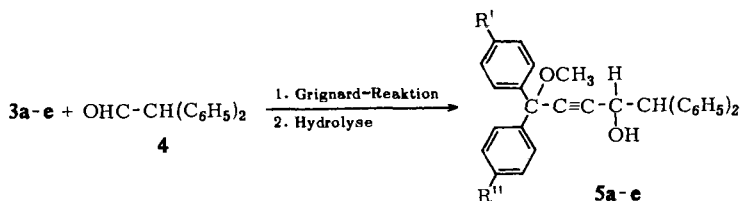
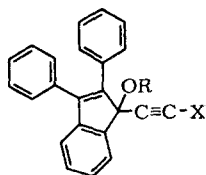
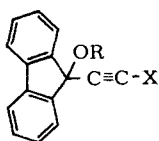
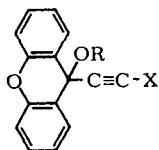
<sup>18)</sup> R. E. Dessy, J. H. Wotiz und C. A. Hollingsworth, J. Amer. chem. Soc. **79**, 358 (1957); **77**, 103 (1955); R. E. Dessy und R. M. Salinger, J. org. Chemistry **26**, 3519 (1961).

Nebenreaktionen – z. B. Entmethylierung<sup>19)</sup> oder eine ähnlich der *Meyer-Schuster-Umlagerung* von 1.1-Diaryl-propin-(2)-olen-(1)<sup>20)</sup> verlaufende Umlagerung, die bei 1-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propin-(2) zu  $\beta,\beta$ -Diphenyl-acrylophenon führt<sup>21)</sup> – treten trotz des sauren Reaktionsmediums hierbei nicht in Erscheinung.



**1a-j:** R = H; X = H  
**2a-j:** R = CH<sub>3</sub>; X = H  
**3a-j:** R = CH<sub>3</sub>; X = MgBr

	R'	R''	R'''
<b>a</b>	H	H	H
<b>b</b>	H	Cl	H
<b>c</b>	Cl	Cl	H
<b>d</b>	Br	Br	H
<b>e</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
<b>f</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H
<b>g</b>	H	H	NO <sub>2</sub>



Während die 1-Methoxy-pentin-(2)-ole-(4) **5** infolge der annähernd symmetrischen Anordnung der Gruppen um die Dreifachbindung im IR-Spektrum keine C≡C-

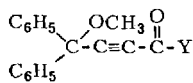
<sup>19)</sup> J. Godineau, P. Cadiot und A. Willemart, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **246**, 2499 (1958).

<sup>20)</sup> K. H. Meyer und K. Schuster, Ber. deutsch. chem. Ges. **55**, 819 (1922); Ch. Dufraisse und H. Rocher, Bull. Soc. chim. France [5] **2**, 2235 (1935).

<sup>21)</sup> T. L. Jacobs und D. M. Fenton, J. org. Chemistry **30**, 1808 (1965).

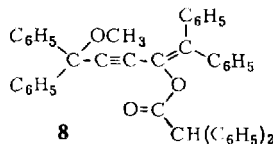
Absorption zeigen, weisen die Acetylenketone **6** durch die Konjugation von  $C \equiv C$  und  $C=O$  eine scharfe  $C \equiv C$ -Bande bei etwa 2209 und eine  $C=O$ -Bande bei ca. 1680/cm auf.

Wir versuchten, die Grignard-Verbindung **3a** auch nach anderen Methoden in **6a** überzuführen. Während **3a** mit Acetanhydrid — in Anlehnung an die von *Kroeger* und *Nieuwland*<sup>21)</sup> gegebene Vorschrift — in guter Ausbeute das Acetylenketon **7a** liefert, erhält man mit Diphenylacetanhydrid<sup>22)</sup> auch bei Variation der Reaktionsbedingungen und des Anhydrid-Überschusses neben polymeren Produkten lediglich Diphenylessigsäure und etwas **2a** zurück. Wahrscheinlich wird durch **3a** das zur Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständige H-Atom abgespalten; das hinterbleibende Carbanion befindet sich im Gleichgewicht mit einem Diphenylacetat-Anion und einem Diphenylketen-Molekül, das seinerseits zur Polymerisation neigt. Bei der Umsetzung von **3a** mit **4** liegen die Verhältnisse zwar ähnlich, jedoch gibt die im Vergleich zur Carboxylgruppe viel größere Elektrophilie der Carbonylgruppe in **4** offenbar den Ausschlag für das Gelingen der Reaktion.

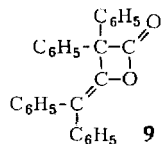


**7a:** Y = CH<sub>3</sub>

**7b:** Y = OCH<sub>3</sub>



**8**



**9**

Aus **3a** und Diphenylacetylchlorid entsteht in geringer Ausbeute der Diphenylessigsäureester **8** des Enols von **6a**. Die Bildung eines mit **8** gleichartigen Reaktionsprodukts beobachteten *Bergmann* und *El*<sup>23)</sup> beim Erhitzen von Phenylacetylen mit Phenylacetylchlorid auf 140°.

Diphenylketen läßt sich weder mit **3a** noch mit dem Na- oder Li-Salz von **2a** zu **6a** oder einem anderen definierten Produkt umsetzen. In einer Modellreaktion wurde aus Diphenylketen und Acetylenatrium in siedendem Äther in guter Ausbeute das Lacton-Dimere des Diphenylketens (**9**) erhalten, das bei Verwendung von Natriummethylat als Katalysator nur in geringen Mengen entsteht<sup>24)</sup>. Alkalischer Abbau führt zu symm. Tetraphenylacetone.

Mit Chlorameisensäure-methylester reagiert **3a** bei tiefen Temperaturen überwiegend zum Butinsäuremethylester **7b**. Es gelingt jedoch nicht, diesen mit Diphenylmethylkalium in Anlehnung an *Yost* und *Hauser*<sup>25)</sup> zum Acetylenketon **6a** umzusetzen.

## B. Reaktionen von 1-Methoxy-1.1.5.5-tetraphenyl-pentin-(2)-on-(4) (**6a**) mit SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub> und PBr<sub>3</sub>. — Versuche zur Synthese von Tetraphenylpentatetraen

Die Methoxy-pentinone **6** enthalten ein 1-Methoxy-1.1-diaryl-propin-System und, von der anderen Seite betrachtet, ein Diphenylacetyl-acetylen-System.

Von beiden sind Umsetzungen mit Säurehalogeniden bisher nicht beschrieben worden.

22) *C. D. Hurd, R. Christ* und *C. L. Thomas*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2589 (1933).

23) *F. Bergmann* und *S. S. El*, *Amer. Pat.* 2.750.408 v. 26. 8. 1952/12. 6. 1956, *C. A.* **51**, 481 (1957).

24) *Anet Ragini*, *Chem. and Ind.* **1961**, 1313.

25) *R. S. Yost* und *C. R. Hauser*, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2325 (1947).

Bekannt sind dagegen Umsetzungen von 1-Methoxy-1.1.3-triphenyl-propin-(2) mit trockenem Chlorwasserstoff und von 1.1.3-Triphenyl-propin-(2)-ol-(1) mit Säurehalogeniden, die beide zu 3-Halogen-1.1.3-triphenyl-allenen führen<sup>21)</sup>. Schon mit geringen Mengen Wasser bilden sich daneben durch *Meyer-Schuster-Umlagerung*<sup>20)</sup>  $\beta,\beta$ -Diphenyl-acrylophenon<sup>21)</sup> sowie durch Dimerisierung ein Dihydro-naphthacen-Derivat<sup>20)</sup>, das in Rubren übergeführt werden kann<sup>27)</sup>.

Aus 1.1-Diphenyl-propin-(2)-ol-(1) (**1a**) und anorganischen Säurehalogeniden lassen sich auch bei Ausschluß von  $H^+$  und  $H_2O$  die intermediär entstehenden 3-Halogen-1.1-diphenyl-allene nur durch Arbeiten bei Raumtemp. in unpolaren Lösungsmitteln abfangen<sup>28)</sup>. Die Reaktion läuft meistens weiter zu Cyclobutan-<sup>26,28,29)</sup> bzw. Inden-Derivaten<sup>26,29)</sup>. Auch kann Halogenwasserstoff an das Allen-System addiert werden<sup>28)</sup>.

Bei Behandlung von **6a** mit  $SOCl_2$  in  $CCl_4$  bei Raumtemp., anschließender Neutralisation mit Zinkoxid und Kristallisation aus Hexan wird das Allenketon **11** in mäßiger Ausbeute erhalten.

Das IR-Spektrum von **11** zeigt bei 1915/cm eine Allenbande; diese ist im Vergleich zu derjenigen von 3-Chlor-1.1-diphenyl-allen (1949/cm)<sup>28)</sup> durch Konjugation mit der Carbonylgruppe nach größeren Wellenlängen verschoben. Die Methin-Gruppe gibt sich sowohl im IR-Spektrum (Bande bei 2897/cm) als auch im NMR-Spektrum (Singulett bei  $\tau = 4.34$  ppm) deutlich zu erkennen.

Die Diphenylacetylgruppe in **6a** wird unter diesen Reaktionsbedingungen von  $SOCl_2$  noch nicht angegriffen. Nach *Hübel* und *Merényi*<sup>30)</sup> ist die Überführung von Acetyl- in Chlorvinyl-Gruppen mit  $PCl_5$  in  $PCl_3$  als Lösungsmittel unter milden Bedingungen möglich. Wir versuchten daher, **11** auf diesem Wege zum Dichlor-pentatrien **16** umzusetzen mit dem Ziel, dieses durch Enthaloxygenierung<sup>31)</sup> in Tetraphenyl-pentatetraen (**20**)<sup>32)</sup> zu überführen. Jedoch konnten wir, offenbar infolge von Zersetzungs- und Seitenreaktionen, auch bei Anwendung chromatographischer Reinigungsverfahren weder **16** noch ein anderes einheitliches Reaktionsprodukt isolieren. Es gelang auch nicht, **6a** unter etwas energischeren Bedingungen direkt zu **16** umzusetzen.

Durch Kochen von **6a** in reinem  $SOCl_2$  entsteht stattdessen das 2.5-Dihydro-furan-Derivat **15a**. In reinerer Form und größerer Ausbeute erhält man **15a** durch Digerieren von **6a** mit einer Lösung von  $PCl_5$  in  $CH_2Cl_2$  bei  $0^\circ$ ; hierbei tritt kurzzeitig eine tief blaugrüne Färbung auf. **15a** erweist sich als wenig reaktionsfähig; es addiert kein Brom. Sowohl aus heißem Chinolin als auch aus ätherischem  $HCl$  wird es unverändert zurückerhalten und von konz.  $H_2SO_4$  bei Raumtemp. nur langsam zerstört. Bei der Hydrierung mit Raney-Nickel werden 2–3 Mol  $H_2$  aufgenommen, ohne daß ein definiertes Produkt isoliert werden kann.

Im IR-Spektrum von **15a** erscheinen weder Acetylen- noch Allen-, Carbonyl- oder Hydroxylbanden. Hingegen treten bei 1640–1580 Olefinbanden und zwischen 1240

26) *Ph. D. Landor* und *S. R. Landor*, J. chem. Soc. [London] **1963**, 2707.

27) *Ch. Dufraisse*, *J. Mathieu* und *J. Valls*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **246**, 661 (1958).

28) *P. Martinet* und *H. Doupeux*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **261**, 2498 (1965); **C 262**, 588 (1966).

29) *D. R. Taylor*, Chem. Reviews **67**, 317–359 (1967) (Zusammenf.).

30) *W. Hübel* und *R. Merényi*, Angew. Chem. **74**, 781 (1962).

31) *H. Beyer*, Lehrbuch der Organischen Chemie, 11/12. Aufl., S. 80, S. Hirzel Verlag, Leipzig 1966; *H. N. Cripps* und *E. F. Kiefer*, Org. Syntheses, Vol. **42**, S. 12, 1962.

32) *R. Kuhn*, *Herbert Fischer* und *Hans Fischer*, Chem. Ber. **97**, 1760 (1964); s. auch *R. Kuhn* und *B. Schulz*, Chem. Ber. **96**, 3200 (1963).



Berücksichtigt man für die Ketone **6a** bzw. **11** die Möglichkeit der Enolisierung, so erfolgt die Bildung von **15a** im gleichen Sinne wie die durch HBr oder Säurehalogenide bewirkte Cyclisierung arylsubstituierter Butin-(2)-diol-(1.4) zu den 3-Halogen-2.5-dihydro-furanen **19a**, **b**<sup>34,35</sup>. Neuerdings konnte hierbei das Allen-Derivat **18** als Zwischenprodukt isoliert werden, das bereits durch Spuren von Protonen zu **19b** cyclisiert wird<sup>36</sup>.

Bei der Umsetzung von **6a** mit  $\text{PBr}_3$  entstehen je nach Variation der Reaktionsbedingungen insgesamt drei verschiedene Verbindungen der gleichen Summenformel  $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{BrO}$ . In  $\text{CCl}_4$  bei Raumtemp. wird nach Hydrolyse mit Eiswasser nicht das dem Chlor-allen-ke-ton **11** entsprechende Brom-allen-ke-ton, sondern in mäßiger Ausbeute das Brom-cyclopentenon **14** erhalten. Durch Digerieren von **6a** mit einem Überschuß von warmem  $\text{PBr}_3$  und Versetzen der Lösung mit Dimethylformamid und Wasser erhält man neben **14** das 4-Brom-2.5-dihydro-furan **15b**, dessen IR-, NMR- und UV-Spektren mit denen von **15a** nahezu übereinstimmen.

**14** ist ebenfalls eine sehr beständige Verbindung. Es wird weder durch Brom noch durch Erhitzen mit KOH in Diglykol auf  $120^\circ$  angegriffen. Die katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel erfolgt nur sehr langsam, wobei das Cyclopentanon **12** gebildet wird. Es gelang bisher nicht, das durch katalytische Hydrierung von **6a** leicht darstellbare **10** durch Cyclisierung ebenfalls in **12** zu überführen und so dessen Struktur auch auf chemischem Wege zu bestätigen.

Das IR-Spektrum von **14** weist eine Carbonylbande bei 1718 und eine  $\text{C}=\text{C}$ -Bande bei 1595/cm auf. Im NMR-Spektrum von **14** findet man das Resonanzsignal eines Protons bei  $\tau = 1.67$  ppm. Addition der Inkremente<sup>37</sup> läßt für das Singulett-Signal des zur Carbonylgruppe *trans*- $\beta$ -ständigen Protons in **14** den Wert  $\tau = 2.84$  ppm erwarten. Wie aus dem Stuart-Modell von **14** hervorgeht, befindet sich das Proton in 3-Stellung nahezu in der Ebene aller vier – aus sterischen Gründen nicht frei drehbaren – Phenylringe in geringem Abstand von deren Mittelpunkten. Durch diese räumliche Anordnung wird eine zusätzliche Verschiebung des Resonanzsignals um 1.17 ppm nach niedrigerer Feldstärke verursacht<sup>38</sup>. Somit ergibt sich ein theoretischer Wert von  $\tau = 1.69$  ppm, der mit dem gefundenen sehr gut übereinstimmt. Im Vergleich zu **14** zeigt das auf ganz anderem Wege<sup>39</sup> dargestellte **17** ein Triplett-Signal für das Olefin-Proton bei  $\tau = 2.15$  ppm.

Das dritte Isomere, **13**, erhält man durch Reaktion von **6a** mit überschüssigem  $\text{PBr}_3$  und wasserfreie Aufarbeitung des Rohprodukts durch Chromatographieren an saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Benzol. **13** ist weniger stabil als die beiden anderen Isomeren, jedoch konnten bisher keine definierten Folgeprodukte isoliert werden. Im IR-Spektrum von **13** treten weder Acetylen- noch Allen-, Carbonyl- oder Hydroxybanden auf, so daß es sich auch hier um einen teilweise ungesättigten cyclischen Äther handeln dürfte.

<sup>34</sup> J. Salkind und A. Kruglow, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2306 (1928).

<sup>35</sup> J.-A. Gautier und C. C. Farnoux, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **C 264**, 224 (1967).

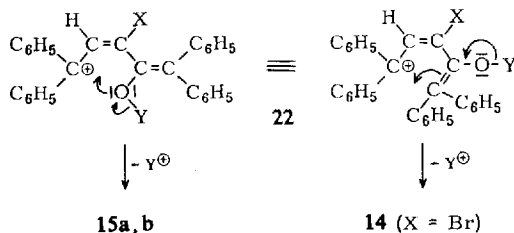
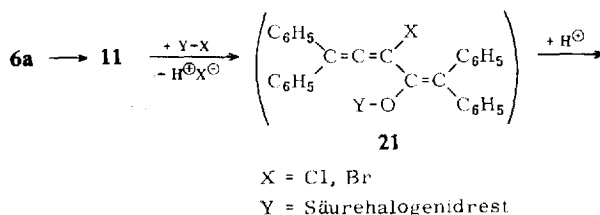
<sup>36</sup> F. Toda, T. Komoda und K. Akagi, Bull. chem. Soc. Japan **41**, 1493 (1968).

<sup>37</sup> C. Pascual, J. Meier und W. Simon, Helv. chim. Acta **49**, 164 (1966).

<sup>38</sup> R. H. Bible jr., Interpretation of NMR Spectra, S. 19, Plenum Press, New York 1965.

<sup>39</sup> P. N. Craig und I. H. Witt, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4925 (1950).

Aufgrund unserer Ergebnisse schlagen wir für die Reaktion von **6a** mit anorganischen Säurehalogeniden folgenden Mechanismus vor, der über mehrere nicht faßbare Zwischenstufen verläuft:



Zuerst lagert sich **6a** in das Allen-keton **11** um. Es ist denkbar, daß hierbei ähnlich wie bei 1.1-Dialkyl-alkin-(2)-olen-(1)<sup>40)</sup> – unter Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{-X}$  zuerst ein Ester gebildet wird und die Reaktion nach einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus abläuft. Wahrscheinlicher ist ein bimolekularer Abrollmechanismus.

Mit weiterem Säurechlorid reagiert **11** unter  $\text{HCl}$ -Abspaltung zum Enolester **21**. Dieser addiert in 2-Stellung ein Proton – möglicherweise das in 5-Stellung abgespaltene –, wobei das mesomeriefähige Kation **22** entsteht, das die blaugrüne Färbung hervorrufen dürfte. Ausgehend von **22** erfolgt die Cyclisierung einerseits im Sinne einer intramolekularen *O*-Alkylierung, wobei **15** entsteht. Ebenso kann intramolekulare *C*-Alkylierung zu **14** eintreten. Eine derartige Verknüpfung zweier diphenyl-substituierter *C*-Atome ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden.

Mit den Methoxy-pentinen **6c** und **6d** anstelle von **6a** werden unter denselben Reaktionsbedingungen keine einheitlichen oder fraktionierbaren Umsetzungsprodukte erhalten. Die von *Roedig* und *Niedenbrück*<sup>41)</sup> bei der Synthese von 1.1-Diaryl-allenen durch Dehydrohalogenierung gemachte Beobachtung, daß *p*-ständige Halogensubstituenten in den Phenylringen die Allenbildung begünstigen und die Stabilität der Allene erhöhen, konnte somit – in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Landor* und *Landor*<sup>26)</sup> – nicht auf unsere Versuche übertragen werden.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung wissenschaftlicher Geräte, den *Farbwerken Hoechst* für die Überlassung von Chemikalien und die Aufnahme von Massenspektren und der *Fa. Kalle AG*, Wiesbaden-Biebrich, für die Ausführung von Elementaranalysen.

<sup>40)</sup> R. J. D. Evans, S. R. Landor und R. Taylor-Smith, J. chem. Soc. [London] **1963**, 1506.

<sup>41)</sup> A. Roedig und H. Niedenbrück, Chem. Ber. **90**, 673 (1957).



Tab. 1. Vergleich der NMR-Spektren verschiedener Verbindungen

Verbindung (Lösungsmittel)	Gruppierung bzw. Position	$\tau$ (ppm)	Multiplizität und Kopplungskonstante	relat. Intensität
<b>5a</b> (CCl <sub>4</sub> )	aromat. H	2.83	quasi s	20
	aliph. H in 5-Stell.	5.01	{ AB-System (2faches (d), $J_{AB} = 6.7$ Hz	1
	aliph. H in 4-Stell.	5.85		1
	OCH <sub>3</sub>	6.95	s	3
	OH	7.90	s, stark verbreitert	1
<b>6a</b> (CCl <sub>4</sub> )	2 × 10 aromat. H	2.78 u. 2.83	2 quasi s	20
	aliph. H in 5-Stell.	4.93	s	1
	OCH <sub>3</sub>	6.90	s	3
<b>8</b> (CCl <sub>4</sub> )	aromat. H	2.50--3.03	m	30
	Methin-H am 4-Substituenten	5.08	s	1
	OCH <sub>3</sub>	6.92	s	3
<b>10</b> (CDCl <sub>3</sub> )	aromat. H	2.55--3.00	m	20
	aliph. H in 5-Stell.	4.98	s	1
	OCH <sub>3</sub>	7.13	s	3
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	7.48	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -System	4
		(7.18--7.78)		
<b>11</b> (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	aromat. H in 1-Stell.	2.75	quasi s	10
	aromat. H in 5-Stell.	2.91	s	10
	aliph. H in 5-Stell.	4.34	s	1
<b>12</b> (CDCl <sub>3</sub> )	aromat. H in 2-Stell. (?)	2.85	s	10
	aromat. H in 3-Stell.	2.75--3.20	symm. m A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> -System, $J \approx 7$ Hz	10
	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	7.16		4
		(6.82--7.50)		
<b>13</b> (CDCl <sub>3</sub> )	aromat. H (?)	2.50--2.93	m	20
	unbekannt	4.27	s, etwas verbreitert	1
<b>14</b> (CDCl <sub>3</sub> )	olefin. H in 3-Stell.	1.67	s	1
	aromat. H	2.97	quasi s	20
<b>15a</b> (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	aromat. H	2.35--3.00	s, von m überlagert	20
	olefin. H in 3-Stell.	3.27	s	1
Zum Vergleich:				
<b>17</b> (CDCl <sub>3</sub> )	olefin. H in 3-Stell.	2.15	t, $J_{AB} \approx 3.1$ Hz	1
	aromat. H	2.76	quasi s	10
	H <sub>2</sub> in 4-Stell.	6.57	d, $J_{AB} \approx 3.1$ Hz	2
<b>19a</b> (CDCl <sub>3</sub> )	aromat. H	2.83	s	10
	olefin. H in 3-Stell.	3.80	t, $J_{AC} \approx 2.1$ Hz	1
	H <sub>2</sub> in 5-Stell.	5.35	d, $J_{AC} \approx 2.1$ Hz	2
Singulett-Signale der Methin-H-Atome in:				
	1.1-Diphenyl-aceton	4.92		
	symm. Tetraphenylaceton	4.85		
	Diphenyllessigsäureanhydrid	5.04		

## Beschreibung der Versuche

Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian A 60 Kernresonanzspektrometer (innerer Standard TMS), zur Aufnahme der IR-Spektren ein IR-Gitterspektrograph, Modell 337, von Perkin-Elmer (KBr-Preßlinge, 1.5--2.0 mg Subst./300 mg KBr). Die UV-Spektren wurden mit einem Cary 14 UV-Spektrographen aufgenommen. Zur Bestimmung der Schmelzpunkte (unkorrigiert) diente ein gasbeheizter Kupferblock.

Die Ausbeuten beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf die reinen Substanzen.

### Teil A

*1.1-Diaryl-propin-(2)-ole-(1)* **1g** und **1j**: Aus 1.0 g (ca. 0.15 Mol) *Lithium* in 600 ccm flüssigem Ammoniak wird durch Einleiten von gereinigtem *Acetylen* bei --40 bis --45° in 1--2 Stdn. eine klare Äthynyllithium-Lösung hergestellt. Nach Zugabe von 0.10 Mol des jeweiligen

Ketone (3,3'-Dinitro-benzophenon<sup>42)</sup> wird feinst gepulvert, portionsweise fest zugegeben und das Ganze danach mit 300 ccm absol. Toluol versetzt; 2,3-Diphenyl-indenon-(1)<sup>43)</sup> gelöst in 100 ccm absol. THF zugetropft) wird 16–24 Stdn. bei  $-40^{\circ}$  gerührt. Nach Neutralisation mit 16 g (0.30 Mol) festem Ammoniumchlorid läßt man das Ammoniak verdampfen und nimmt mit je 200 ccm Benzol und Wasser auf. Die organische Phase wird mit  $MgSO_4$  sicc. getrocknet und nach Einengen das Propinol entweder durch Kristallisation (A) oder durch Hochvakuumdestillation (B) oder durch Molekulardestillation (C) rein erhalten.

Die in Tab. 2 nicht aufgeführten, bekannten Verbindungen **1a**<sup>44)</sup>, **1b**<sup>45)</sup>, **1c**<sup>26)</sup>, **1d**<sup>46)</sup>, **1e**<sup>47)</sup>, **1f**<sup>46)</sup>, **1h**<sup>48)</sup> und **1i**<sup>49)</sup> können ebenfalls nach dieser Vorschrift dargestellt werden, wobei man die Ketone in Äther oder THF zutropft. Bei der Darstellung von **1c** bildet sich 1.1.4.4-Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-butin-(2)-diol-(1.4) als Nebenprodukt, das beim Aufnehmen des öligen Rohprodukts in Methanol ungelöst zurückbleibt. Farblose Nadeln aus Benzol/Pentan, Schmp.  $141-143^{\circ}$  (Ausb. 15%). Es kann durch monovalente Reduktion mit  $SnCl_2/HCl$  in 1.1.4.4-Tetrakis-[4-chlor-phenyl]-butatrien<sup>50)</sup> übergeführt werden. Die Reinigung von **1c** erfolgt nach Methode C. Sdp.<sub>0.05</sub>  $152-154^{\circ}$ ; farblose, schiefe Quader, Schmp.  $72-73^{\circ}$ ; Ausb. 56%.

1-Methoxy-1.1-diaryl-propine-(2) **2a-j**: Zu 0.10 Mol **1a-j**, gelöst in 150–250 ccm absol. Äther, werden unter kräftigem Rühren 20 g (0.35 Mol) trockenes, gepulvertes KOH möglichst rasch eingetragen, so daß eine gleichmäßige Suspension entsteht. In diese werden sofort unter Feuchtigkeitsausschluß 14.0 ccm (0.15 Mol; 19 g) frisch dest. Dimethylsulfat in dem Maße zugetropft, daß der Äther bei mäßigem Sieden gehalten wird; danach wird noch 1 Stde. leicht erwärmt. Nach Abkühlen wird unter kräftigem Rühren mit 100–200 ccm Wasser versetzt, nochmals aufgeköcht, die Ätherphase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über  $K_2CO_3$  sicc. getrocknet und der Äther i. Vak. abgezogen. Die Verbindungen **2a-j** werden, wie oben angegeben, nach A, B oder C rein erhalten; sie sind in Tab. 2 aufgeführt.

1-Methoxy-1.1.5.5-tetraaryl-pentin-(2)-ole-(4) **5a-e**: Zu 1.55 g (63.8 mMol) etwa  $100^{\circ}$  heißen, mit Jodampf aktivierten Magnesiumspänen (ein Körnchen Jod wird auf den Boden eines trockenen Reagenzglases gebracht, mit Mg-Spänen überschichtet und durch Erwärmen mit freier Flamme das Jod hindurchsublimiert) werden unter Durchleiten von reinem, trockenem Stickstoff 5.0 ccm (7.3 g; 67 mMol) Äthylbromid, gelöst in 40 ccm absol. THF, in dem Maße zugetropft, daß die Reaktionstemperatur bei  $40-50^{\circ}$  gehalten wird. Die Grignard-Reaktion wird, wenn nötig, durch kurzes Eintauchen des Kolbens in lauwarmes Wasser gemäßigt. Unter langsamem Rühren entsteht eine tief stahlgraue Lösung, die zum Schluß  $1/2-1$  Stde. auf dem Wasserbad bei etwa  $45^{\circ}$  gehalten wird, bis nur noch Reste von Mg vorhanden sind. Nach Abkühlen werden unter kräftigem Rühren 60.0 mMol des jeweiligen Methoxy-propins **2**, gelöst in 40 ccm absol. THF, rasch zugetropft. Bei der exothermen Umgrignardierung entweicht Äthan, die Lösung wird dunkelbraun. 10 Min. nach Ende der Zugabe werden 10.5 ccm (11.6 g; 59.2 mMol) Diphenylacetaldehyd (**4**)<sup>51)</sup> in 10 ccm absol. THF ebenfalls rasch zugetropft, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung merklich aufhellt.

<sup>42)</sup> E. Barnett und M. Matthews, J. chem. Soc. [London] **125**, 767 (1924).

<sup>43)</sup> C. F. H. Allen, J. W. Gates jr. und J. A. Van Allan, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, S. 353, 1940.

<sup>44)</sup> K. N. Campbell, B. K. Campbell und L. T. Eby, J. Amer. chem. Soc. **60**, 2882 (1938).

<sup>45)</sup> J. Godineau, P. Cadiot und A. Willemart, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **246**, 2499 (1958).

<sup>46)</sup> P. Cadiot, Ann. Chimie [13] **1**, 214 (1956).

<sup>47)</sup> W. Ried, W. Schlegelmilch und St. Piesch, Chem. Ber. **96**, 1221 (1963).

<sup>48)</sup> W. Ried und H.-J. Schönherr, Chem. Ber. **93**, 1870 (1960).

<sup>49)</sup> G. F. Hennion und B. R. Fleck, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3253 (1955).

<sup>50)</sup> K. Brand und W. Bausch, J. prakt. Chem. **127**, 219 (1930).

<sup>51)</sup> D. J. Reif und H. O. House, Org. Syntheses, Vol. **38**, S. 26, 1958 oder S. Danilow und E. Venus-Danilowa, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 1041 (1926).

Tab. 2. 1,1-Diarylpropin-(2)-ole-(1) und 1-Methoxy-1,1-diarylpropin-(2)

Verbindung	Reakt.-Zeit Lösungsmittel (Reinigung)	Sdp./Torr (Brechungs- index)	Schmp. (% Ausb.)	Eigenschaften (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N Hal
1,1-Bis-[3-nitro-phenyl]- propin-(2)-ol-(1) (1g)	24 Stdn. Toluol <sup>a)</sup> (A)		116–117° (52)	perlmutterfarbene Lanzen (Methanol/Wasser)	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (298.2)	Ber. 60.40 3.38 9.39 Gef. 60.35 3.50 9.65
1-Äthyl-2,3-diphenyl- indenol-(1) (1i)	24 Stdn. NH <sub>3</sub> + THF (A)		127.5–128.5° (65)	hellgelbe, igelförmige Säulenbüschel (Benzol/Heptan 1 : 5)	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O (308.4)	Ber. 89.58 5.23 — Gef. 89.63 5.22 —
1-Methoxy-1,1-diphenyl- propin-(2) <sup>45)</sup> (2a)	(B)	120–121°/0.7 (1.5750 <sup>22)</sup> )	27–29° (95)	farbl., ölige Flüssigkeit, schwach süßlicher Geruch	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O (222.3)	Ber. 86.45 6.35 — Gef. 86.45 6.35 —
1-Methoxy-1-phenyl- 1-[4-chlor-phenyl]- propin-(2) (2b)	(B)	128–129°/0.15 (1.5803 <sup>22)</sup> )	(94)	farbl., ölige Flüssigkeit	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> ClO (256.7)	Ber. 74.85 5.10 — 13.81 Gef. 74.80 5.14 — 13.95
1-Methoxy-1,1-bis- [4-chlor-phenyl]- propin-(2) (2c)	(A)		86–88° (65)	farbl. Prismen (Methanol, dann Heptan)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> O (291.2)	Ber. 66.00 4.15 — 24.35 Gef. 65.93 4.00 — 24.54
1-Methoxy-1,1-bis- [4-brom-phenyl]- propin-(2) (2d)	(A)		102–103° (97)	farbl. Säulen (Athanol)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> Br <sub>2</sub> O (380.1)	Ber. 50.56 3.18 — 42.05 Gef. 50.71 3.33 — 42.00
1-Methoxy-1,1-bis- [4-methyl-phenyl]- propin-(2) (2e)	(B, dann A)	125.5–127°/0.08 140–142°/0.38	67–68° (78)	farbl. Säulen (Methanol/Wasser)	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O (250.3)	Ber. 86.36 7.25 — Gef. 86.54 7.28 —
1-Methoxy-1,1-bis- [4-methoxy-phenyl]- propin-(2) (2f)	(B, C, dann A)	164°/0.25	53–54.5° (82)	farbl. Prismen, sehr säureempfindl. (wenig absol. Methanol)	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (282.3)	Ber. 76.57 6.43 — Gef. 76.36 6.51 —
1-Methoxy-1,1-bis- [3-nitro-phenyl]- propin-(2) (2g)	(A)		99–100° (86)	Prismen (Methanol)	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (312.3)	Ber. 61.54 3.87 8.97 Gef. 61.90 3.85 8.80
9-Methoxy-9-athinyl- xanthen (2h)	(A)		98–99° (76)	cremefarbene Lanzen (Methanol/Wasser)	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> (236.3)	Ber. 81.34 5.12 — Gef. 81.11 5.19 —
9-Methoxy-9-athinyl- fluoren <sup>46)</sup> (2i)	(A)		126–128° (81)	schwach gelbl. Kristalle (Benzol/Heptan)	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O (220.3)	Ber. 87.24 5.49 — Gef. 87.24 5.49 —
1-Methoxy-1-athinyl- 2,3-diphenyl-inden (2j)	(A)		107–107.5° (63)	perlmutterfarbene Kristallwarzen, lichtempfindlich (Cyclohexan)	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O (322.4)	Ber. 89.41 5.63 — Gef. 89.04 5.57 —

a) 1 Stde. nach Zugabe von Keton und Toluol wird das Dewar-Gefaß entfernt. Nach Verdampfen des NH<sub>3</sub> werden nochmals 300 ccm Toluol zugesetzt und die Suspension 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die Neutralisation erfolgt mit 250 ccm 10proz. wädr. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung.

b) Statt dessen ist auch Säulenfiltration (Kieselgel/Benzol) möglich.

30 Min. nach Ende der Zugabe wird die Lösung durch Schütteln mit einer Mischung aus 500 ccm kaltem, mit äquiv. Mengen Schwefelsäure angesäuertem Wasser und 200 ccm Äther neutralisiert. Die Ätherphase wird 3 mal mit je 200 ccm Wasser gewaschen, die Mutterlauge zusammen mit den Waschlaugen nochmals ausgeäthert und der Äther ebenfalls gewaschen. Die vereinigten Ätherauszüge werden über  $K_2CO_3$  sicc. getrocknet, der Äther und das restliche THF i. Vak. abgezogen und der Rückstand in heißem Benzol aufgenommen. Nach Versetzen mit dem 10fachen Vol. Hexan kristallisieren die *Methoxy-pentinole* **5a–d** unter langsamem Abkühlen der Lösung innerhalb von 24 Stdn. aus. **5e** kristallisiert noch viel schlechter; es kam daher für weitere Umsetzungen nicht in Frage. Die dargestellten Verbindungen sind in Tab. 3 aufgeführt.

Mit 9-Formyl-fluoren<sup>52)</sup> anstelle von **4** konnten — infolge der beim Übergang vom Diphenylmethyl- zum Fluorenyl-System eintretenden Aciditätserhöhung des zur Carbonylgruppe  $\alpha$ -ständigen H-Atoms — entsprechende Umsetzungsprodukte nicht erhalten werden.

*1-Methoxy-1.1.5.5-tetraaryl-pentin-(2)-one-(4)* **6a–d**: 60.0 mMol des jeweiligen *Methoxy-pentinols* **5** werden in 250 ccm Aceton p. a. (Merck) gelöst. Bei 0–5° Innentemp. (Eis/Kochsalz-Kühlung) werden 4.0 g (40.0 mMol) *Chromsäureanhydrid*, gelöst in 20 ccm Wasser und 3.2 ccm konz. Schwefelsäure, unter Köhlen in 20 Min. zugetropft. Zur Vervollständigung der Oxydation wird die dunkelgrün bis lila gefärbte Reaktionslösung noch 40 Min. bei dieser Temp. weitergerührt. Nach Versetzen mit 500 ccm Wasser und 200 ccm Äther (bei **6d** mit Benzol statt Äther) wird die goldgelbe organische Phase abgetrennt und rasch mit Wasser bis zum pH-Wert 5 gewaschen. Die wäßr. Phasen werden nochmals ausgeäthert und der Äther wie vorher behandelt. Nach Trocknen der vereinigten Ätherauszüge über  $Na_2SO_4$  sicc. wird bei Raumtemp. i. Vak. von Äther und Acetonresten befreit, das ölige oder bereits kristallisierende Rohprodukt mit heißem Methanol (**6a, b**) oder  $CH_2Cl_2$  (**6c, d**) aufgenommen und nach Behandeln mit Aktivkohle direkt (**6a, b**) oder nach Versetzen mit einem Überschuß an Methanol und Einengen (**6c, d**) unter langsamem Abkühlen innerhalb von 12–24 Stdn. auskristallisieren lassen. **6c** kann auch aus Hexan, **6d** aus wenig Benzol/Hexan kristallin erhalten werden. Die *Methoxy-pentinone* **6a–c** zersetzen sich bei längerem Stehenlassen an der Luft; nur sehr reine Produkte sind länger als 6 Monate haltbar. Die Verbindungen **6a–d** sind in Tab. 3 aufgeführt.

*1-Methoxy-1.1-diphenyl-pentin-(2)-on-(4)* (**7a**): Wie bei **5a–e** angegeben, wird mit 13.34 g (60.0 mMol) **2a** eine Lösung von **3a** in THF hergestellt. Nach Abkühlen auf –55° werden unter gutem Rühren 19.0 ccm (0.20 Mol; 20.4 g) *Acetanhydrid* rasch zugegeben. Nach 30 Min. läßt man den Kolbeninhalt sich langsam auf +10° erwärmen. Nach weiteren 30 Min. wird auf 200 ccm Eiswasser gegossen und so lange durchgeschüttelt, bis der Geruch von *Acetanhydrid* fast vollständig verschwunden ist. Nach Zugabe von 100 ccm Äther wird die organische Phase abgetrennt, noch zweimal mit Wasser gewaschen und über  $Na_2SO_4$  sicc. getrocknet. Mit Sdp.<sub>0.3</sub> 152° destilliert ein farbloses Öl, das kristallisiert. Aus Hexan farblose Säulen, Schmp. 62–63°. Ausb. 12.4 g (80%).

$C_{18}H_{16}O_2$  (264.3) Ber. C 81.79 H 6.10 Gef. C 82.28 H 6.14

IR:  $\nu_{C\equiv C}$  2199 (m);  $\nu_{C=O}$  1678/cm (s).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Tiefgelbe Nadeln aus Methanol. Schmp. 136–137°.

$C_{24}H_{20}N_4O_5$  (444.4) Ber. C 64.86 H 4.54 N 12.61 Gef. C 64.93 H 4.59 N 12.32

*4-Methoxy-4.4-diphenyl-butin-(2)-säure-methylester* (**7b**): Wie bei **7a** wird eine Lösung von **3a** in THF hergestellt. Nach Abkühlen auf –60° werden unter gutem Rühren 4.6 ccm (5.67 g;

<sup>52)</sup> I. Von und E. C. Wagner, J. org. Chemistry **9**, 162 (1944).

Tab. 3. 1-Methoxy-1.1.5.5-tetraaryl-pent(2)-ole-(4) und 1-Methoxy-1.1.5.5-tetraaryl-pent(2)-one-(4)

Verbindung	Schmp. (% Ausb.)	Eigenschaften (umkryst. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H Hal	IR-Spektrum (cm <sup>-1</sup> ) ν <sub>C≡C</sub> ν <sub>C=O</sub>
1-Methoxy-1.1.5.5-tetraaryl-pent(2)-ol-(4) (5a)	110–111° (69)	farbl. Säulenbüschel (Benzol/Heptan)	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (418.5)	Ber. 86.09 6.26 Gef. 86.22 6.33 Mol.-Gew. 417 <sup>c</sup>	b)
1-Methoxy-1.5.5-triphenyl-1-[4-chlor-phenyl]-pent(2)-ol-(4) (5b)	94–96° (60)	farbl., seidig glänzende Stäbchen (Cyclohexan)	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> ClO <sub>2</sub> (453.0)	Ber. 79.54 5.56 7.83 Gef. 79.55 5.60 7.98 Mol.-Gew. 437 <sup>c</sup>	—
1.1-bis-[4-chlor-phenyl]-pent(2)-ol-(4) (5c)	112–113° (66)	farbl. igelförmige Säulenbüschel (Benzol/Hexan)	C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (487.4)	Ber. 73.92 4.96 14.55 Gef. 74.00 5.30 14.70	—
1-Methoxy-5.5-diphenyl-1.1-bis-[4-brom-phenyl]-pent(2)-ol-(4) (5d)	117.5–118.5° (68)	farbl. igelförmige Säulenbüschel (Benzol/Hexan)	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (576.3)	Ber. 62.52 4.20 27.73 Gef. 62.60 4.20 27.90	—
1-Methoxy-5.5-diphenyl-1.1-bis-[4-methyl-phenyl]-pent(2)-ol-(4) (5e)	90–92° (20)	farbl. Säulen (Hexan)	C <sub>32</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> (446.6)	Ber. 86.06 6.77 Gef. 86.13 6.70	—
1-Methoxy-1.1.5.5-tetraaryl-pent(2)-on-(4) (6a)	86–87° (81)	farbl. Säulenbüschel (Methanol, 7 ccm/g)	C <sub>30</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> (416.5)	Ber. 86.51 5.81 Gef. 86.65 5.85 Mol.-Gew. 413 <sup>d</sup>	2210 (m) 1676 (s)
1-Methoxy-1.5.5-triphenyl-1-[4-chlor-phenyl]-pent(2)-on-(4) (6b)	79–80° (56)	farbl. Säulenbüschel u. Sternchen (Methanol)	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> ClO <sub>2</sub> (450.9)	Ber. 79.90 5.14 7.86 Gef. 79.85 5.25 8.22	2210 (m) 1675 (s) u. 1659 (m)
1-Methoxy-5.5-diphenyl-1.1-bis-[4-chlor-phenyl]-pent(2)-on-(4) (6c)	120–121° (54)	farbl. Prismen (Hexan) <sup>ea</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (485.4)	Ber. 74.23 4.57 14.61 Gef. 74.21 4.49 14.77	2209 (m) 1683 (s) u. 1665 (m)
1-Methoxy-5.5-diphenyl-1.1-bis-[4-brom-phenyl]-pent(2)-on-(4) (6d)	135.5–136.5° (88)	schwach gelbl. Prismen (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /Methanol)	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (574.3)	Ber. 62.74 3.86 27.83 Gef. 62.70 3.80 27.55	2208 (m) 1685 (s) u. 1668 (m)

a) Schmp. des chromatographisch reinen Produkts (Kieselgel/Benzol), sonst Schmp. 116–118° (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol),

b) Die C≡C-Bindung ist IR-inaktiv, da die Reste auf beiden Seiten sehr ähnliche Struktur besitzen.

c) Nach Rast.

d) Kryoskop. in Benzol.

60 mMol) *Chlorameisensäure-methylester* rasch zugetropft. Nach 30 Min. läßt man den Kolbeninhalt sich langsam auf Raumtemp. erwärmen, wobei sich das gebildete Mg-Salz teilweise kristallin abscheidet, rührt noch 2 Stdn. weiter und hydrolysiert durch Schütteln mit Eiswasser, wobei die Kristalle in Lösung gehen. Nach Verdünnen mit 100 ccm Äther wird die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sicc. getrocknet; man dampft i. Vak. ein und kocht mit 200 ccm Hexan auf. Beim Abkühlen kristallisieren 2.8 g einer bisher nicht identifizierten Substanz. Aus Benzol/Hexan oder wenig Dioxan/Äthanol unter Zusatz von Aktivkohle schwach perlmuttfarbene Blättchen vom Schmp.  $116-117^\circ$  (Gef. C 81.27 H 5.65; Mol.-Gew. nach Rast 766).

Die Mutterlauge wird i. Vak. eingengt und der Rückstand i. Hochvak. fraktioniert. Nach geringem Vorlauf geht der Ester als farbloses Öl über, das bei Raumtemp. erstarrt und aus kaltem Pentan kristallisiert werden kann. Sdp.<sub>0.2</sub>  $152^\circ$ ; Schmp.  $31^\circ$ . Ausb. 8.2 g (49%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75 Gef. C 76.88 H 5.75

IR:  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  2235 (m);  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1720/cm (s).

NMR (in  $\text{CCl}_4$ ):  $\text{H}_{\text{aromat}}$ , m  $\tau = 2.42-2.92$  (10H),  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  s 6.32 (3H),  $\text{OCH}_3$  s 6.70 ppm (3H).

*1-Methoxy-4-diphenylacetoxy-1.1.5.5-tetraphenyl-penten-(4)-in-(2)* (8): Wie bei **7a** wird eine Lösung von **3a** in THF hergestellt. Nach Abkühlen auf  $-60^\circ$  werden unter gutem Rühren 13.8 g (60 mMol) *Diphenylacetylchlorid*<sup>53)</sup>, gelöst in 20 ccm absol. THF, rasch zugetropft. Nach 30 Min. läßt man den Kolbeninhalt sich langsam auf Raumtemp. erwärmen und kocht noch 1 Stde. unter Rückfluß. Nach Abkühlen wird durch Schütteln mit Eiswasser hydrolysiert. Nach Zugabe von 100 ccm Äther wird die organische Phase abgetrennt, zuerst mit verd.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung, dann 2 mal mit Wasser gewaschen und über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sicc. getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird in Methanol aufgenommen, mehrmals mit Aktivkohle heiß digeriert und danach mit wenig Wasser versetzt. Nach einigen Tagen kristallisiert **8**. Fast farblose, im Licht perlmuttglänzende Säulen (zweimal aus Äthanol), Schmp.  $137-138^\circ$ . Ausb. 3.0 g (17%).

$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_3$  (610.7) Ber. C 86.53 H 5.61

Gef. C 86.00 H 5.58 Mol.-Gew. 677 (nach Rast)

IR:  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  2200 (vw);  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1751 (s);  $\nu_{\text{Enoläther}}$  1100/cm (s).

*3.3-Diphenyl-4-diphenylmethylen-oxetanon-(2)* (9): Unter Feuchtigkeitsausschluß wird aus 1.5 g (65 mMol) *Natrium* in 200 ccm flüssigem Ammoniak durch Einleiten von *Acetylen* eine Suspension von Acetylnatrium bereitet. Das Ende der Reaktion erkennt man am Verschwinden der tiefblauen Färbung. Man läßt das Ammoniak verdampfen und vertreibt den Rest durch mehrstündiges Evakuieren des  $50-60^\circ$  warmen Reaktionskolbens. Nach Abkühlen wird das trockene Acetylnatrium in 50 ccm absol. Äther suspendiert und eine Lösung von 8.8 ccm (9.7 g; 50 mMol) *Diphenylketen*<sup>54)</sup> in 100 ccm absol. Äther zugetropft. Die Suspension wird 6 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht und anschließend mit gesättigter, wäßr.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung neutralisiert. Ein Teil des Produkts **9** fällt dabei aus, der andere Teil wird aus der Ätherphase isoliert. Zweimal aus Aceton/Aktivkohle; fast farblose, schwach perlmuttglänzende Blättchen vom Schmp.  $148-149^\circ$  (Lit.<sup>24)</sup>; Schmp.  $148^\circ$ ). Ausb. 5.3 g (55%).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (388.4) Ber. C 86.57 H 5.19

Gef. C 86.20 H 5.23 Mol.-Gew. 369 (osmometr. in Benzol)

IR:  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1852/cm (charakteristisch für  $\beta$ -Lactone).

<sup>53)</sup> L. Helleman, M. L. Cohn und R. E. Hoen, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1725 (1928).

<sup>54)</sup> L. I. Smith und H. H. Hoehn, Org. Syntheses, Coll. Vol. III, S. 356, 1940.

*Symm. Tetraphenylaceton*: 1.0 g **9** in 50 ccm Aceton werden 2 Stdn. mit 50 ccm 2proz. *Natronlauge* auf dem Dampfbad gekocht. Nach Ansäuern mit 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 3) und Verdünnen mit wenig Wasser fällt das *symm. Tetraphenylaceton* in farblosen Nadelchen aus<sup>55)</sup>. Schmp. 135–136° (aus Äthanol). Ausb. 0.83 g (89%).

### Teil B

*3-Chlor-1.1.5.5-tetraphenyl-pentadien-(1.2)-on-(4)* (**11**): 2.1 g (5.0 mMol) **6a** in 40 ccm trockenem CCl<sub>4</sub> werden mit 2.0 ccm (ca. 30 mMol) absol. SOCl<sub>2</sub><sup>56)</sup> versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluß 5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, wobei die Farbe der klaren Lösung von blaßgelb über orange in hellrot übergeht. Danach wird durch 12stdg. Digerieren mit 8 g (ca. 0.1 Mol) *Zinkoxidpulver* neutralisiert, wobei langsam SO<sub>2</sub> entweicht. Man nutsch ab und entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemp. am Rotavapor. Der rötlichbraune, zähe Rückstand wird in 60 ccm siedendem Hexan aufgenommen und nach einigen Minuten von Ungelöstem abfiltriert. In 24 Stdn. kristallisieren 1.05 g Rohprodukt in gelbbraunen Warzen (Schmp. 100–110°). Zur Reinigung wird das rohe Allenketon in wenig Benzol gelöst und auf einer kurzen Säule (25 × 7 cm) über Kieselgel mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Schwach gelbliche Quader aus Hexan. Schmp. 132–132.5° (Zers.). Ausb. 600 mg (28%).

C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>ClO (420.9) Ber. C 82.75 H 5.03 Cl 8.42 O 3.80  
 Gef. C 82.86 H 4.90 Cl 8.44 O 3.85  
 Mol.-Gew. 378 (kryoskop. in Benzol)

IR: ν<sub>C=O</sub> 1702 (s); ν<sub>C=C</sub> 1915 (m); ν<sub>C-H</sub> 2897/cm (w).

#### *4-Chlor-2.2-diphenyl-5-diphenylmetylen-2.5-dihydro-furan* (**15a**)

a) 2.1 g (5.0 mMol) **6a** werden in 20 ccm absol. SOCl<sub>2</sub> unter Feuchtigkeitsausschluß 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Das SOCl<sub>2</sub> wird i. Vak. abgezogen; der braunrote, ölige Rückstand mit 10 ccm trockenem Benzol aufgenommen und über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, sauer I) mit Benzol chromatographiert. In der ersten Fraktion befindet sich das gesamte **15a**. Nach Abziehen des Benzols rötlichgelbe Kristalle aus Hexan, die aus wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol umkristallisiert werden. Schwach gelbstichige, schiefe Prismen. Schmp. 165–166°. Ausb. 700 mg (33%).

b) Die Lösung von 2.1 g (5.0 mMol) **6a** in 20 ccm trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird auf 0° Innentemp. abgekühlt. Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß wird eine kalte Lösung von 2.1 g (10.0 mMol) PCl<sub>5</sub> in 40 ccm CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> rasch zugegeben. Die Lösung nimmt sofort eine tief blaugrüne Farbe an, die innerhalb einer Stde. langsam in braunrot übergeht. Es wird noch 5 Stdn. weitergerührt und langsam auf Raumtemp. erwärmt. Zur Neutralisation wird mit 6 g (40 mMol) gepulvertem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sicc. 12 Stdn. lang gut gerührt, anschließend abgesaugt und das Lösungsmittel am Rotavapor bei Raumtemp. entfernt. Das gelbbraune, ölige Rohprodukt wird mit 10 ccm trockenem Benzol aufgenommen und über Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, neutral I) mit Benzol chromatographiert. Aus Hexan und, wenn nötig, anschließend aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Methanol farblose, schiefe Prismen, Schmp. 165–166°. Ausb. 960 mg (46%).

Der Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Verbindung ergab keine Depression.

C<sub>29</sub>H<sub>21</sub>ClO (420.9) Ber. C 82.75 H 5.03 Cl 8.42 O 3.80  
 Gef. C 82.85 H 5.16 Cl 8.49 O 3.82  
 Mol.-Gew. 420 bzw. 421 u. 422 (massenspektrometr.)

<sup>55)</sup> H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 531 (1911).

<sup>56)</sup> E. L. Martin und L. F. Fieser, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 569, 1943.

IR: mehrere  $\nu_{C=C}$  1640–1580/cm (m–s).

UV:  $\lambda_{\max_1}$  313 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.24);  $\lambda_{\max_2}$  321 (4.23).

*2-Brom-4.4.5.5-tetraphenyl-cyclopenten-(2)-on-(1)* (**14**)

a) 2.1 g (5.0 mMol) **6a** in 40 ccm trockenem  $CCl_4$  werden mit 1.9 ccm (5.4 g; 20 mMol) absol.  $PBr_3$  (destilliert i. Vak. von *o*-Phenanthrolin) unter Feuchtigkeitsausschluß 8 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Zur Hydrolyse wird anschließend dreimal mit je 100 ccm Eiswasser geschüttelt (pH 4–5). Die organische Phase wird über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei Raumtemp. am Rotavapor abgezogen. Das kristalline Rohprodukt wird durch Digerieren mit kaltem Methanol von Verunreinigungen befreit, in wenig Benzol heiß gelöst (Aktivkohle) und mit der 10fachen Menge Hexan versetzt. Farblose Säulen und Prismen. Zers.-P. 208°. Ausb. 580 mg (25%).

b) 6.25 g (15.0 mMol) **6a** werden in einem weiten Reagenzglas mit 10 ccm (0.1 Mol) absol.  $PBr_3$  1 Min. lang bei 70° digeriert. Die weinrote Reaktionslösung wird unter Kühlen in 200 ccm kaltes Dimethylformamid eingerührt und nach und nach werden 150–200 ccm Wasser zugetropft, wobei kräftige Erwärmung eintritt. Eine eventuell auftretende Trübung wird durch Zugabe von etwas Methanol wieder beseitigt. Beim Abkühlen beginnt die Kristallisation. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt und aus der Mutterlauge, wie unten beschrieben, das Produkt **15b** isoliert. **14** bildet aus  $CH_2Cl_2$ /Methanol farblose Säulen und Prismen. Zers.-P. 208°. Ausb. 3.17 g (45%).

Die IR-Spektren der nach a) und b) dargestellten Produkte stimmen überein.

$C_{29}H_{21}BrO$  (465.4) Ber. C 74.84 H 4.55 Br 17.17 O 3.44  
Gef. C 74.76 H 4.63 Br 16.95 O 3.35

Mol.-Gew. 464 bzw. 466 (massenspektrometr.)

IR:  $\nu_{C=O}$  1718 (s);  $\nu_{C=C}$  1595/cm (s).

*4-Brom-2.2-diphenyl-5-diphenylmethylen-2.5-dihydro-furan* (**15b**): 6.25 g (15.0 mMol) **6a** werden, wie oben beschrieben, mit  $PBr_3$  umgesetzt. Nach Absaugen des Rohprodukts **14** wird die Mutterlauge mit 300 ccm Wasser versetzt und zweimal mit je 100 ccm Benzol ausgeschüttelt. Die Benzolphase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über  $CaCl_2$  getrocknet und das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt. Der Rückstand wird in wenig Benzol gelöst und durch Versetzen mit der 10fachen Menge Hexan nach einigem Stehenlassen kristallin erhalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol/Hexan farblose bis hellbeige Kristalle. Schmp. 164–165°. Ausb. 1.16 g (23%).

$C_{29}H_{21}BrO$  (465.4) Ber. C 74.84 H 4.55 Br 17.17 O 3.44  
Gef. C 74.96 H 4.55 Br 17.22 O 3.00

Mol.-Gew. 437 (osmomctr. in Benzol)

IR: mehrere  $\nu_{C=C}$  1625–1565/cm (m–s).

UV:  $\lambda_{\max_1}$  316 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.20);  $\lambda_{\max_2}$  324 (4.19).

**13** (*Drittes isomeres Umsetzungsprodukt von 6a mit  $PBr_3$* ): 2.1 g (5.0 mMol) **6a** werden mit 10 ccm absol.  $PBr_3$  17 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, wobei die Lösung eine tief dunkelrote Farbe annimmt. Das überschüssige  $PBr_3$  wird am Rotavapor i. Hochvak. abdestilliert, das dunkle, ölige Rohprodukt mit 30 ccm Benzol aufgenommen und über  $Al_2O_3$  (Woelm, sauer I) mit Benzol chromatographiert. Die erste Fraktion wird eingeeignet und der Rückstand aus Hexan durch langsames Abkühlen und längeres Stehenlassen kristallin erhalten. Nach Säulenfiltration über Kieselgel mit Benzol erhält man aus Hexan farblose Nadelbüschel, die sich an



der Luft rosa färben. Schmp. 157°. Ausb. 650 mg (28%). Der Misch-Schmp. mit **15b** zeigt eine tiefe Depression.

$C_{29}H_{21}BrO$  (465.4) Ber. C 74.84 H 4.55 Br 17.17 O 3.44  
Gef. C 74.94 H 4.61 Br 16.58 O 3.82  
Mol.-Gew. 464 bzw. 466 (massenspektrometr.)

IR: keine charakteristischen Banden.

UV:  $\lambda_{\max}$  296 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4.15).

2.2.3.3-Tetraphenyl-cyclopentanon-(1) (**12**): 930 mg (2.0 mMol) **14** werden in 25 ccm absol. THF und 25 ccm Methanol mit ca. 5 g feuchtem Raney-Nickel hydriert. Nach 48 Stdn. beträgt die  $H_2$ -Aufnahme etwa 4 mMol. Das von Katalysator und Lösungsmittel befreite Rohprodukt wird zweimal aus Methanol umkristallisiert. Farblose, schiefe Säulen, die kein Brom mehr enthalten. Schmp. 186–186.5°. Ausb. 530 mg (68%).

$C_{29}H_{24}O$  (388.5) Ber. C 89.65 H 6.23 O 4.12 Gef. C 89.80 H 6.14 O 3.91

IR:  $\nu_{C=O}$  1738/cm (s).

1-Methoxy-1.1.5.5-tetraphenyl-pentanon-(4) (**10**): 417 mg (1.0 mMol) **6a**, gelöst in 20 ccm absol. THF und 20 ccm Methanol, werden mit einer Spatelspitze Raney-Nickel hydriert. Innerhalb weniger Minuten werden etwa 2 mMol  $H_2$  aufgenommen. Nach Entfernen des Katalysators und des Lösungsmittels wird das Rohprodukt zweimal aus Methanol umkristallisiert. Farblose Nadeln. Schmp. 123.5–124.5°. Ausb. 270 mg (64%).

$C_{30}H_{28}O_2$  (420.5) Ber. C 85.68 H 6.71 Gef. C 85.40 H 6.78

IR:  $\nu_{C=O}$  1720/cm (s).

[17/70]