

Hans Jürgen Bestmann, Gerhard Graf, Herbert Hartung, Siegfried Kolewa und Elmar Vilsmaier

Reaktionen mit Phosphinalkylenen, XXVIII<sup>1)</sup>

## Neue Synthesemöglichkeiten für $\alpha$ -verzweigte $\beta$ -Keto-carbonsäureester<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 8. April 1970)

■ Säurechloride **1** und [1-Alkoxy-carbonyl-alkyliden]-triphenylphosphorane **2** reagieren im Molverhältnis 1:1 zu Phosphoniumsalzen **3**, deren Elektrolyse neben Triphenylphosphin  $\alpha$ -verzweigte  $\beta$ -Keto-carbonsäureester **6** ergibt. Setzt man die aus **1** und **2** im Molverhältnis 1:2 entstehenden Allencarbonsäureester **8** mit Piperidin (**9**) um, so erhält man Enamine **10**, bei deren saurer Hydrolyse ebenfalls die Verbindungen **6** entstehen.

Reactions with Alkylidenetriphenylphosphoranes, XXVIII<sup>1)</sup>

New Syntheses of  $\alpha$ -Branched  $\beta$ -Ketocarboxylic Acids<sup>2)</sup>

The reaction between acyl chlorides **1** and (1-alkoxycarbonylalkylidene)triphenylphosphoranes **2** in a molar ratio of 1:1 gives rise to the formation of phosphonium chlorides **3**. The electrolysis of these phosphonium salts leads to the formation of triphenylphosphine and  $\alpha$ -branched  $\beta$ -ketocarboxylic acid esters **6**. The reaction between **1** and **2** in a molar ratio of 1:2 produces allenic carboxylic acid esters **8**, which react with piperidine (**9**) to form enamines **10**. Acidic hydrolysis of the latter compounds also yields the  $\beta$ -ketoesters **6**.

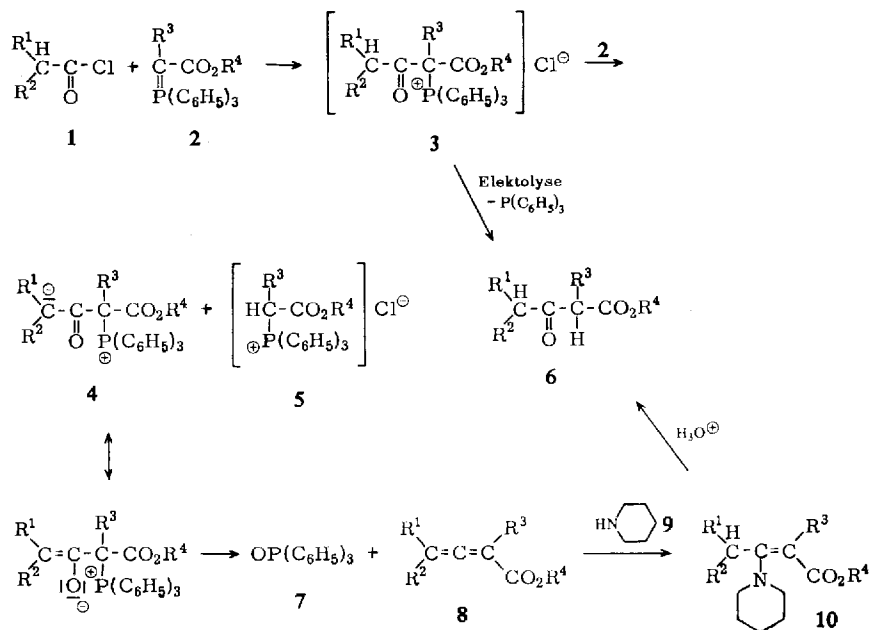
■ Die stabilen Alkoxy-carbonylalkyliden-triphenylphosphorane der allgemeinen Struktur **2** setzen sich mit Säurechloriden **1** zu Phosphoniumchloriden **3** um, die mit einem weiteren Mol **2** als Base unter  $\gamma$ -Eliminierung weiterreagieren können. Dabei bilden sich ein Phosphoniumsalz **5** und ein durch zwei mesomere Formeln beschreibbares Betain **4**, das sofort in Triphenylphosphinoxid (**7**) und einen Allencarbonsäureester **8** zerfällt<sup>3)</sup>.

Setzt man **1** und **2** im Molverhältnis 1:2 um, so isoliert man nur die Verbindungen **5**, **7** und **8**. Bei der Reaktion von **1** und **2** im Molverhältnis 1:1 bei 0–20° lassen sich jedoch die primär gebildeten Phosphoniumsalze **3** isolieren, die durch wäßrige

<sup>1)</sup> XXVII. Mitteil.: H. J. Bestmann, H. Dornauer und K. Rostock, Chem. Ber. 103, 2011 (1970).

<sup>2)</sup> Vgl. vorläufige Mitteil. H. J. Bestmann, G. Graf und H. Hartung, Angew. Chem. 77, 620 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 596 (1965).

<sup>3)</sup> H. J. Bestmann und H. Hartung, Angew. Chem. 75, 297 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 214 (1963); Chem. Ber. 99, 1198 (1966).



Natronlauge in **2** und das Natriumsalz der **1** zugrunde liegenden Carbonsäure gespalten werden. Die Elektrolyse<sup>4,5</sup> der Salze **3** in wässriger Lösung unter Verwendung einer Quecksilberkathode bei maximal 35° und einer Spannung von 20–25 V (Stromstärke 1–3 A) liefert dagegen neben Triphenylphosphin  $\alpha$ -verzweigte  $\beta$ -Keto-carbonsäureester **6**. Die Tab. 1 zeigt Beispiele. (In den Verbindungen **1**, **3** und **6** wurde dabei  $\text{R}^1\text{CH} = \text{R}$  gesetzt.  $\text{R}^4$  ist in allen Fällen  $\text{C}_2\text{H}_5$ .)

Bei der Reaktion von **1** mit **2** in Benzol fällt das Phosphoniumsalz **3** als Öl aus. Es wird nach dem Trocknen ohne weitere Reinigung in Wasser gelöst und sofort elektrolysiert. Alle Verbindungen **6** geben mit Eisen(III)-chlorid charakteristische Färbungen. Die  $\beta$ -Ketoester wurden durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren oder Derivate charakterisiert bzw. durch saure Spaltung in Ketone übergeführt, die als 2,4-Dinitro-phenylhydrazone gefällt wurden.

Die Tab. 1 zeigt an den Beispielen **8** und **9**, daß die Ausbeuten an **6** dann stark abfallen, wenn man von Yliden **2** ausgeht, in denen  $\text{R}^3$  größer als  $\text{CH}_3$  ist. In diesen Fällen konnte die Entstehung größerer Mengen Allencarbonsäureester **8** nachgewiesen werden. Durch sterische Hinderung<sup>6)</sup> wird also für  $\text{R} > \text{CH}_3$  die Reaktionsgeschwindigkeit  $\mathbf{1} + \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{3}$  von der gleichen Größenordnung oder kleiner als die Geschwindigkeit der Reaktion  $\mathbf{3} + \mathbf{2} \rightarrow \mathbf{4} + \mathbf{5}$ , wobei **4** dann sofort in **7** und **8** zerfällt. Dadurch sind dieser Synthesemöglichkeit für **6** starke Grenzen gesetzt.

4) L. Horner und A. Mentrup, Liebigs Ann. Chem. **646**, 65 (1961).

5) H. J. Bestmann, E. Vilsmaier und G. Graf, Liebigs Ann. Chem. **704**, 109 (1967).

6) Über die Auswirkung der sterischen Effekte von  $\text{R}^3$  in den Verbindungen **2** bei der gehinderten Rotation vgl. H. I. Zeliger, J. P. Snyder u. H. J. Bestmann, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 2199.

Tab. 1.  $\alpha$ -Verzweigte  $\beta$ -Keto-carbonsäure-äthylester  $R-CO-\overset{R^3}{\underset{|}{CH}}-CO_2C_2H_5$  (**6**) durch Umsetzung von Säurechloriden  $R-COCl$  (**1**) mit Äthoxycarbonylalkyliden-triphenylphosphoranen  $R^3-\overset{||}{C}-CO_2C_2H_5$  (**2**) zu Phosphoniumchloriden **3** und anschließende Elektrolyse  $P(C_6H_5)_3$

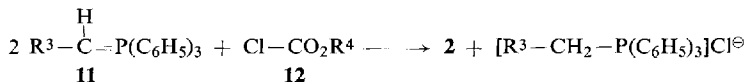
Nr.	R	R <sup>3</sup>	% Ausb. an $\beta$ -Keto-säure-äthylester <b>6</b> , bez. auf <b>2</b>	Sdp. von <b>6</b> in °C (Torr)
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	77	70–71° (13)
2	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	64	93° (10)
3	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	78	115° (10)
4	CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> C–[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –	CH <sub>3</sub>	68	95–97° (0.2)
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	84	99–100° (0.4)
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –CH=CH–	CH <sub>3</sub>	70	117–120° (0.3)
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –	CH <sub>3</sub>	73	115° (0.2)
8	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	50	90° (0.15)
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	40	114–116° (0.4)

Zur Umgehung solcher Schwierigkeiten hat sich folgender Weg bewährt: Aus **1** und **2** stellt man, wie beschrieben<sup>3)</sup>, zunächst die Allencarbonsäureester **8** her, setzt diese dann mit Piperidin zu den Enaminen **10** um<sup>7)</sup> und verseift durch  $2n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu den  $\beta$ -Ketoestern **6**.

Tab. 2.  $\alpha$ -Verzweigte  $\beta$ -Keto-carbonsäure-äthylester  $R^1R^2CH-CO-CHR^3-CO_2C_2H_5$  (**6**) durch Umsetzung von Allencarbonsäure-äthylestern  $R^1R^2C=C=CR^3-CO_2C_2H_5$  (**8**) mit Piperidin (**9**) zu Enaminen **10** und anschließende Spaltung mit  $2n$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	% Ausb. an Enamin <b>10</b>	Sdp. d. Enamin in °C (Torr)	% Ausb. a. $\beta$ -Keto-säure-äthylester <b>6</b>	Sdp. von <b>6</b> (Torr)
1	H	H	CH <sub>3</sub>	82	85° (14)	69	72° (11)
2	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>3</sub>	86	113° (0.05)	71	63° (0.01)
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –CH <sub>2</sub>	H	CH <sub>3</sub>	58	115° (0.01)	82	110° (0.05)
4	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	84	104° (0.01)	88	70° (0.1)
5	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	76	110° (0.05)	86	90° (0.15)
6	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> –	67	135° (0.01)	94	128° (0.01)

Da man die [1-Alkoxy-carbonyl-alkyliden]-triphenylphosphorane **2** leicht aus Yliden **11** und Chlorameisensäureestern **12** gewinnen kann<sup>8)</sup>, eröffnen die aufgezeigten Wege eine variationsreiche Methode zum Aufbau der Verbindungen **6**.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und den Farbwerken Hoechst für die Unterstützung unserer Arbeit.

<sup>7)</sup> G. Eglinton, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] **1954**, 3197; I. I. Drysdale, H. B. Stevenson und N. H. Sharkey, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4908 (1959).

<sup>8)</sup> H. J. Bestmann und H. Schulz, Angew. Chem. **73**, 27 (1961); Liebigs Ann. Chem. **674**, 11 (1964).

## Beschreibung der Versuche

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer C60H der Firma Jeol, Tokio, in  $\text{CCl}_4$  mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen.

1) *Allgemeine Methode zur Darstellung  $\alpha$ -verzweigter  $\beta$ -Keto-carbonsäure-äthylester 6 durch Umsetzung von [1-Äthoxycarbonyl-alkylden]-triphenylphosphoranen 2 mit Säurechloriden 1 und anschließende Elektrolyse der gebildeten Phosphoniumsalze 3:* Das [1-Äthoxycarbonyl-alkylden]-triphenylphosphoran 2 wird in absol. Benzol gelöst (ca. 20proz. Lösung) und bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge des Säurechlorids 1 (vorteilhaft ist ein Überschuß an 1 von 5–10%) in wenig Benzol versetzt. Dabei fällt das Phosphoniumchlorid 3 sofort als Öl aus. Man beläßt sodann 24 Stdn. im Eisschrank, gießt das Benzol ab und trocknet 3 im Wasserbad bei maximal 30° i. Wasserstrahlvak. Man erhält das Phosphoniumchlorid 3 dabei als aufgeblähte, schaumige, oft teilweise feinkristalline stark hygroskopische Masse, die man sofort unter Schütteln in Wasser löst und darauf durch Ausäthern von noch vorhandenem Benzol befreit. Die klare wäßrige Lösung elektrolysiert man in einer speziellen Apparatur mit Quecksilberkathode und Graphitanode. (Eine genaue Beschreibung der Elektrolyseapparatur findet sich in l. c.<sup>9)</sup>) Die Lösung von 3 wird in den Kathodenraum des Elektrolysegefäßes gegeben, der durch ein Tondiaphragma getrennter Anodenraum ist mit dest. Wasser gefüllt. Bei 30° und 24 V fließt anfangs ein Strom von ca. 0.2–0.5 A, der schnell ansteigt, aber nicht über 3 A hinausgehen soll. Nach kurzer Zeit beginnen sich Triphenylphosphin und der  $\beta$ -Keto-carbonsäureester 6 als ölige Tropfen am Quecksilber abzuscheiden. Im Verlauf der Elektrolyse befreit man den Anodenraum ein- oder zweimal mit einer Pipette vom Kohleschlamm und füllt dest. Wasser nach. Wenn praktisch kein Strom mehr fließt (ca. 5 Stdn.) wird das Quecksilber abgossen und der Inhalt des Kathodenraumes in einen Scheidetrichter gegeben. Man schüttelt mit Äther aus und trocknet die Ätherphase mit Magnesiumsulfat. Der Äther wird anschließend über eine kurze Kolonne abdestilliert, wobei ein öliges Rückstand zurückbleibt. Dieser wird am rotierenden Kugelrohr i. Hochvak. destilliert, wobei der  $\beta$ -Keto-carbonsäureester 6 übergeht, während Triphenylphosphin zurückbleibt. Dieses läßt sich aus Methanol umkristallisieren und wieder neu einsetzen. 6 wird noch einmal i. Vak. fraktioniert. Zur Identifizierung dienen die 2.4-Dinitro-phenylhydrazone bzw. Semicarbazone oder die durch saure Ketonspaltung von 6 erhaltenen Ketone, gefällt als 2.4-Dinitro-phenylhydrazone.

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon von  $\beta$ -Keto-carbonsäureestern 6:* Man gibt eine alkoholische Lösung von 6 in eine 0.25 n Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin (50 g 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 600 ccm konz. Phosphorsäure und 400 ccm Äthanol). Nach kurzer Zeit kristallisieren die 2.4-Dinitro-phenylhydrazone aus. Sie können aus Äthanol umkristallisiert werden.

Die Semicarbazone von 6 wurden nach Backer und Meyer<sup>9)</sup> dargestellt.

*Ketonspaltung von 6:* 0.5 g des  $\beta$ -Ketosäureesters 6 löst man in 5 ccm Äthanol, gibt 15 ccm 2 n HCl zu und kocht 4 Stdn. unter Rückfluß. Die Reaktionslösung destilliert man mit Wasserdampf, wobei das Destillat in einer salzsauren 2.4-Dinitro-phenylhydrazinlösung aufgefangen und der gebildete Niederschlag anschließend aus Äthanol umkristallisiert wird.

2) *Allgemeine Methode zur Darstellung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter  $\beta$ -Piperidino-carbonsäure-äthylester 10 aus Allencarbonsäure-äthylestern 8 und Piperidin (9):* Die verwendeten Allencarbonsäureester 8 werden aus 2 Mol des Ylids 2 und einem Mol Säurechlorid 1 dargestellt<sup>3)</sup>. Zu einer Lösung von 8 in Äther läßt man die äquiv. Menge Piperidin (geringer Überschuß), ebenfalls in Äther gelöst, zutropfen. Dabei färbt sich die Lösung gelb. Es wird anschließend ca. 4 Stdn.

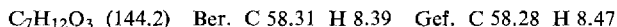
<sup>9)</sup> H. J. Backer und W. Meyer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 45, 82 (1926).

unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel dann über eine kurze Kolonne abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Man erhält die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\beta$ -Piperidino-carbonsäure-äthylester als blaßgelbe bis gelbe Flüssigkeiten mit schwachem Piperidingeruch.

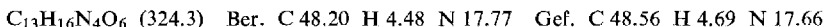
3) *Allgemeine Methode zur Darstellung  $\alpha$ -verzweigter  $\beta$ -Keto-carbonsäureester 6 durch saure Verseifung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\beta$ -Piperidino-carbonsäureestern 10*: Eine Lösung von 10 in Äther wird mit 20 ccm 2*n*  $H_2SO_4$  versetzt und ca. 14 Stdn. kräftig gerührt. Anschließend gibt man noch 50 ccm Äther zu, trennt die Ätherphase ab und trocknet sie mit Natriumsulfat. Das Lösungsmittel wird darauf über eine kurze Kolonne abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert.

4) *2-Acetyl-propionsäure-äthylester (Tab. 1 u. 2, Nr. 1)*

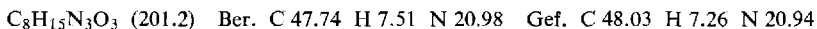
a) Nach der allgemeinen Vorschrift 1) aus 20.0 g [*1-Äthoxycarbonyl-äthyliden*]-triphenylphosphoran<sup>3)</sup> und 4.8 g *Acetylchlorid*. Elektrolysedauer 3 Stdn. Ausb. 6.1 g (77%). Sdp.<sub>13</sub> 70–71°. (Lit.<sup>10)</sup>: Sdp.<sub>12</sub> 75.5–76.5°.



*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Orangefarbene Blättchen aus Äthanol. Schmp. 60°.

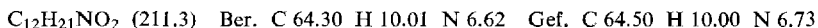


*Semicarbazon*: Farblose Kristalle aus Äthanol. Schmp. 86° (Lit.<sup>9)</sup>: Schmp. 86°.



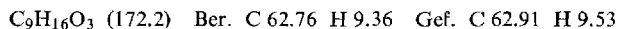
Bei der Elektrolyse erhält man *Triphenylphosphin* in 87proz. Ausb.

b) Nach der allgemeinen Vorschrift 2) werden 2.30 g  $\alpha$ -Methyl-allencarbonsäure-äthylester<sup>3)</sup> (8, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) mit 1.80 g *Piperidin* zum  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -piperidino-crotonsäure-äthylester umgesetzt. Ausb. 3.15 g (82%). Sdp.<sub>14</sub> 85°.

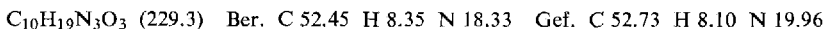


Nach Vorschrift 3) wird das oben erhaltene Enamin verseift. Ausb. 1.45 g (69%). Sdp.<sub>11</sub> 72°. Die Verbindung gibt die gleichen Derivate wie die unter a) dargestellte Substanz.

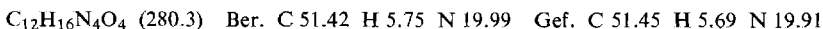
5) *2-n-Butyryl-propionsäure-äthylester (Tab. 1, Nr. 2)*: Nach der allgemeinen Vorschrift 1) aus 20.0 g [*1-Äthoxycarbonyl-äthyliden*]-triphenylphosphoran<sup>3)</sup> und 6.5 g *Butyrylchlorid*. Elektrolysedauer 5 Stdn. (Triphenylphosphinausbeute: 12.4 g, 86%). Ausb. 6.1 g (64%). Sdp.<sub>10</sub> 93°, farblose Flüssigkeit. Lit.<sup>11)</sup>: Sdp.<sub>12</sub> 94–94.5°.



*Semicarbazon*: Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 126°.

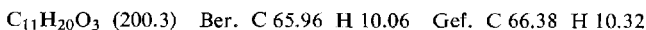


*Ketonspaltung: 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Äthyl-n-propyl-ketons*. Schmp. 137°.



6) *2-n-Hexanoyl-propionsäure-äthylester (Tab. 1, Nr. 3; Tab. 2, Nr. 4)*

a) Nach der allgemeinen Vorschrift 1) werden 20.0 g [*1-Äthoxycarbonyl-äthyliden*]-triphenylphosphoran<sup>3)</sup> mit 8.1 g *Caproylchlorid* umgesetzt. Elektrolysedauer 4 Stdn. (Ausb. an Triphenylphosphin 13.4 g, 93%). Ausb. 8.6 g (78%), Sdp.<sub>10</sub> 115°. Farblose Flüssigkeit. Lit.<sup>12)</sup>: Sdp.<sub>12</sub> 128–129°.



<sup>10)</sup> K. v. Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 494 (1913).

<sup>11)</sup> C. Glacet, Ann. Chimie **2**, 334 (1947).

<sup>12)</sup> M. R. Locquin, Bull. Soc. chim. France **31**, 595 (1904).

*Ketonspaltung*: 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Äthyl-pentyl-ketons, orangefarbene Kristalle aus Äthanol. Schmp. 60°. (Lit.<sup>13)</sup>: Schmp. 66–67°).

$C_{14}H_{20}N_4O_4$  (308.3) Ber. C 54.53 H 6.53 N 18.17 Gef. C 54.51 H 6.57 N 18.84

b) 4.4 g  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -butyl-allencarbonsäure-äthylester<sup>3)</sup> (8, R<sup>1</sup> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>) und 3.0 g Piperidin ergeben nach Vorschrift 2) bei 20 Stdn. Reaktionszeit 5.6 g (84%) 2-Methyl-3-piperidino-octen-(2)-säure-äthylester. Blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.01</sub> 104°.

$C_{16}H_{29}NO_2$  (267.4) Ber. C 71.86 H 10.93 N 5.24 Gef. C 72.10 H 10.70 N 5.24

3.0 g des oben erhaltenen Enamins werden nach Vorschrift 3) verseift. Ausb. 2.0 g (88%). Sdp.<sub>0.1</sub> 70°.

Gef. C 65.96 H 10.20

<sup>1</sup>H-NMR: CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> t  $\tau$  8.7, q 5.80, CH<sub>3</sub>—CH—CO q 6.55, d 8.80, CO—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub> t 7.55.

Die Verbindung gibt nach der Ketonspaltung das gleiche 2,4-Dinitro-phenylhydrazon wie die unter a) gewonnene Substanz.

7) 2-Methyl-3-oxo-adipinsäure-6-methylester-1-äthylester (Tab. I, Nr. 4): 20.0 g [1-Äthoxycarbonyl-äthyliden]-triphenylphosphoran und 9.1 g 3-Methoxycarbonyl-propionylchlorid werden nach Vorschrift 1) umgesetzt. Elektrolysedauer 5 Stdn. (Ausb. an Triphenylphosphin 82.1 g, 84%). Ausb. 8.1 g (68%). Sdp.<sub>0.2</sub> 95–97°.

$C_{10}H_{16}O_5$  (216.3) Ber. C 55.54 H 7.45 Gef. C 55.56 H 7.44

*Ketonspaltung* der Verbindung ergibt 4-Oxo-hexansäure. Schmp. 36°. Lit.<sup>14)</sup>: Schmp. 36–37°. 2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangegelbe Kristalle aus Äthanol. Schmp. 185°.

$C_{12}H_{14}N_4O_6$  (310.3) Ber. C 46.45 H 4.54 N 18.06 Gef. C 46.98 H 4.41 N 18.21

8) 2-Benzoyl-propionsäure-äthylester (Tab. I, Nr. 5): Nach der allgemeinen Vorschrift 1) aus 20.0 g [1-Äthoxycarbonyl-äthyliden]-triphenylphosphoran<sup>3)</sup> und 7.8 g Benzoylchlorid. Elektrolysedauer 5 Stdn. (Ausb. an Triphenylphosphin 13.5 g, 94%). Ausb. 9.6 g (84%). Farblose Flüssigkeit. Sdp.<sub>0.4</sub> 99–100°. Lit.<sup>15)</sup>: Sdp.<sub>10</sub> 143–144°.

$C_{12}H_{14}O_3$  (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 70.17 H 6.72

*Ketonspaltung*: 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Propiophenons vom Schmp. und Misch-Schmp. 189–190°.

9) 2-Cinnamoyl-propionsäure-äthylester (Tab. I, Nr. 6): Nach Vorschrift 1) aus 20.0 g [1-Äthoxycarbonyl-äthyliden]-triphenylphosphoran<sup>3)</sup> und 10.1 g Cinnamoylchlorid. Elektrolysedauer 5 Stdn. (Triphenylphosphinausb. 13.2 g, 92%). Ausb. 9.0 g (70%). Blaßgelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.3</sub> 117–120°.

$C_{14}H_{16}O_3$  (232.3) Ber. C 72.38 H 6.94 Gef. C 72.69 H 7.16

*Ketonspaltung* liefert Äthyl-styryl-keton vom Schmp. und Misch-Schmp. 38°.

10) 2-Hydrocinnamoyl-propionsäure-äthylester (Tab. I, Nr. 7; Tab. 2, Nr. 3)

a) Nach der allgemeinen Vorschrift 1) aus 20.0 g [1-Äthoxycarbonyl-äthyliden]-triphenylphosphoran und 10.2 g Hydrocinnamoylchlorid. Elektrolysedauer 4 Stdn. (Ausb. an Triphenylphosphin 13.0 g, 90%). Ausb. 9.4 g (73%), Sdp.<sub>0.2</sub> 115°. Farblose Flüssigkeit.

$C_{14}H_{18}O_3$  (234.3) Ber. C 71.76 H 7.74 Gef. C 71.93 H 7.55

<sup>13)</sup> H. J. Bestmann und B. Arnason, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962).

<sup>14)</sup> M. M. Maire, Bull. Soc. chim. France **3**, 280 (1908).

<sup>15)</sup> H. Rupe und B. Pieper, Helv. chim. Acta **12**, 637 (1929).

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Orangegelbe Blättchen aus Äthanol. Schmp. 110°.

$C_{20}H_{22}N_4O_6$  (414.4) Ber. C 57.96 H 5.35 N 13.52 Gef. C 58.22 H 5.38 N 13.51

*Ketonspaltung: 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des Äthyl-phenäthyl-ketons*: Schmp. 148°. Orangegelbe Kristalle.

$C_{17}H_{18}N_4O_4$  (342.4) Ber. C 59.63 H 5.30 N 16.36 Gef. C 59.27 H 5.33 N 16.41

b) Aus 5.5 g  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -benzyl-allencarbonsäure-äthylester<sup>3)</sup> (8,  $R^1 = C_6H_5-CH_2$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = CH_3$ ) und 3.0 g Piperidin entstehen nach Vorschrift 2) 4.4 g (58%) 2-Methyl-3-piperidino-5-phenyl-penten-(2)-säure-äthylester. Blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.01</sub> 115°.

4.0 g des oben erhaltenen Enamins werden nach Vorschrift 3) verseift. Ausb. 2.6 g (82%) Sdp.<sub>0.05</sub> 110°.

Gef. C 72.00 H 7.73

<sup>1</sup>H-NMR:  $CO_2C_2H_5$  t  $\tau$  8.75, q 5.90,  $CH_3-CH-CO$  q 6.65, d 8.80,  $CH_2-CH_2$  verbreitetes s 7.20,  $C_6H_5$  m 2.70.

Die Verbindung gibt bei der Ketonspaltung das gleiche 2,4-Dinitro-phenylhydrazon wie die nach a) gewonnene Substanz.

11) *2-n-Hexanoyl-n-valeriansäure-äthylester* (Tab. 1, Nr. 8; Tab. 2, Nr. 5)

a) Nach Vorschrift 1) aus 10.0 g [1-Äthoxycarbonyl-butyliden]-triphenylphosphoran<sup>3)</sup> und 3.8 g Caproylchlorid. Elektrolysedauer 3 Stdn. (Ausb. an Triphenylphosphin 5.21 g, 78%). Ausb. 2.9 g (50%). Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.15</sub> 90°.

$C_{13}H_{24}O_3$  (228.3) Ber. C 68.38 H 10.59 Gef. C 68.75 H 10.74

b) Aus 2.2 g  $\alpha$ -Propyl- $\gamma$ -butyl-allencarbonsäure-äthylester<sup>3)</sup> (8,  $R^1 = C_4H_9$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = C_3H_7$ ) und 1.2 g Piperidin erhält man nach Vorschrift 2) 2.4 g (76%) 2-Propyl-3-piperidino-octen-(2)-säure-äthylester als gelbe Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.05</sub> 110°, von der 1.7 g nach Vorschrift 3) verseift werden (Reaktionszeit 8 Tage). Ausb. 1.1 g (86%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.15</sub> 90°.

Gef. C 68.32 H 10.55

<sup>1</sup>H-NMR:  $CO_2C_2H_5$  t  $\tau$  8.80, q 5.90,  $CO-CH-CH_2$  t 6.70.

12) *2-Hydrocinnamoyl-n-valeriansäure-äthylester* (Tab. 1, Nr. 9): Nach Vorschrift 1) aus 10.0 g [1-Äthoxycarbonyl-butyliden]-triphenylphosphoran<sup>3)</sup> und 4.7 g Hydrocinnamoylchlorid. Elektrolysedauer 4 Stdn. (Ausb. an Triphenylphosphin 4.7 g, 70%). Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.4</sub> 114–116°. Ausb. 2.7 g (40%).

$C_{16}H_{22}O_3$  (262.3) Ber. C 73.24 H 8.45 Gef. C 73.07 H 8.40

*2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Orangegelbe Kristalle aus Äthanol. Schmp. 90–91°.

$C_{22}H_{26}N_4O_6$  (442.5) Ber. C 59.72 H 5.92 N 12.66 Gef. C 59.85 H 5.91 N 12.76

*Ketonspaltung: 2,4-Dinitro-phenylhydrazon des n-Butyl-phenäthyl-ketons*, orangegelbe Kristalle. Schmp. 118°.

$C_{19}H_{22}N_4O_4$  (370.4) Ber. C 61.60 H 5.98 N 15.13

Gef. C 61.81 H 6.02 N 14.78

13) *2-n-Heptanoyl-propionsäure-äthylester* (Tab. 2, Nr. 2): Aus 6.3 g  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -pentyl-allencarbonsäure-äthylester<sup>3)</sup> (8,  $R^1 = C_5H_{11}$ ,  $R^2 = H$ ,  $R^3 = CH_3$ ) und 2.7 g Piperidin erhält man nach Vorschrift 2) 7.8 g (86%) 2-Methyl-3-piperidino-nonen-(2)-säure-äthylester vom

Sdp.<sub>0.05</sub> 113° (teilweise Zers.). 7 g des Enamins werden nach Vorschrift 3) verseift. Ausb. 3.9 g (71%). Farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.01</sub> 63°.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> (214.3) Ber. C 67.25 H 10.35 Gef. C 67.32 H 10.20

<sup>1</sup>H-NMR: CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> t τ 8.75, q 5.80, CH<sub>3</sub>—CH—CO d 8.70, q 6.50.

14) *2-n-Hexanoyl-4-phenyl-buttersäure-äthylester* (Tab. 2, Nr. 6): Aus 2.5 g *α-[β-Phenyl-äthyl]-γ-butyl-allencarbonsäure-äthylester*<sup>3)</sup> (8, R<sup>1</sup> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>—) und 1.0 g *Piperidin* erhält man nach Vorschrift 2) 2.3 g (67%) *2-[β-Phenyl-äthyl]-3-piperidino-octen-(2)-säure-äthylester* vom Sdp.<sub>0.01</sub> 135°. 2.0 g des obigen Enamins werden nach Vorschrift 3) verseift (Reaktionszeit 3 Tage). Ausb. 1.5 g (94%) farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.01</sub> 128°.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> (290.4) Ber. C 74.40 H 9.03 Gef. C 74.19 H 9.41

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> t τ 8.80, q 5.85, CO—CH—CH<sub>2</sub> t 6.70, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> m 2.70 bis 3.10.

[132/70]