

Carl Finger

Darstellung und Reaktionen von *cis*- und *trans*-3-[1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthenyl-(10b)]-acrylsäure

Aus dem Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Eingegangen am 27. Mai 1970)

1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen (**1**) reagiert mit propiolsaurem Alkali unter Bildung von *cis*- und *trans*-3-[Tetrahydrofluoranthenyl-(10b)]-acrylsäure. Die Addition erfolgt überwiegend als *trans*-Addition (67% **2a**, 33% **3a**) und ist kinetisch gesteuert. Die Isomerisierung **2a**→**3a** sowie die Umlagerung zu 5.6-Dihydro-4*H*-benz[*de*]anthracen-essigsäure-(7) (**5a**) werden beschrieben. Permanganat überführt **2a/3a** in 10b-Formyl-1.2.3.10b-tetrahydrofluoranthen (**6**). Diazomethan verestert **2a** ohne Angriff der Doppelbindung.

Synthesis and Reactions of *cis*- and *trans*-3-(1.2.3.10b-Tetrahydro-10b-fluoranthenyl)acrylic Acid

1.2.3.10b-Tetrahydrofluoranthene (**1**) reacts with sodium propiolate to give *cis*- and *trans*-3-(tetrahydro-10b-fluoranthenyl)acrylic acid. The addition proceeds mainly by *trans*-addition (67% **2a**, 33% **3a**) and is kinetically controlled. The isomerisation **2a**→**3a** and the rearrangement to 5.6-dihydro-4*H*-benz[*de*]anthracene-7-acetic acid (**5a**) are described. Oxidation of **2a/3a** yields 10b-formyl-1.2.3.10b-tetrahydrofluoranthene (**6**). Diazomethane esterifies **2a** without attack of the double-bond.

Addition von Tetrahydrofluoranthen an Propiolsäure

Die C—H-Acidität von 1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen (**1**) ist gelegentlich erfolgreich genutzt worden, so bei Michael-Additionen von **1** an Acrylnitril¹⁾ und bei der Hydroxymethylierung von **1**²⁾. Dementsprechend konnte erwartet werden, daß **1** auch gegenüber Propiolsäurederivaten Michael-Donatoreigenschaften hat. Als Acceptoren wurden *in situ* hergestellte Alkalisalze der Propiolsäure gewählt, nachdem kürzlich erstmals berichtet worden ist, daß nicht nur die Ester und Amide α,β -ungesättigter Carbonsäuren, sondern auch deren Alkalisalze gute Michael-Acceptoren sind³⁾.

Im vorliegenden Fall gibt man zu einer Lösung von **1** und Propiolsäure in Dimethylsulfoxid etwas mehr als die äquimolare Menge Alkalialkoholat, wobei sich die tiefrote Lösung des **1**-Anions in einigen Tagen deutlich aufhellt. Der Umsatz von **1** ist nicht ganz vollständig⁴⁾. Man erhält nach Aufarbeitung neben 86% eines Gemisches von *cis*- und *trans*-3-[Tetrahydrofluoranthenyl-(10b)]-acrylsäure **2a**, **3a** nicht umgesetztes **1** praktisch quantitativ zurück.

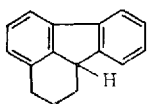
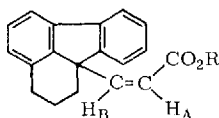
¹⁾ K. Hoffmann und E. Tagmann, Helv. chim. Acta 32, 1470 (1949).

²⁾ C. Finger und M. Zander, Chem. Ber. 103, 1001 (1970).

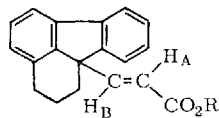
³⁾ H. E. Fritz, D. W. Peck und K. E. Atkins, J. org. Chemistry 33, 2577 (1968).

⁴⁾ Infolge Verbrauchs von Propiolsäure durch Nebenreaktionen, nicht aber infolge reversibler Addition (s. w. u.).

Im Säuregemisch ist nach dem NMR-Spektrum die *cis*-Säure **2a** zu etwa 67% und die *trans*-Säure **3a** zu etwa 33%⁵⁾ vertreten. Durch Umkristallisieren isoliert man zunächst die bei 203–204° schmelzende *cis*-Säure **2a** und aus der Mutterlauge in geringer Menge die erwartungsgemäß höherschmelzende (217–218°) *trans*-Säure **3a**.

**1**

2a: R = H
b: R = CH₃



3a: R = H
b: R = CH₃

Im NMR-Spektrum der *cis*-Säure **2a** bilden die beiden Dubletts der olefinischen Protonen ($J = 12$ Hz) ein AB-System ($H_A \tau 4.21$ und $H_B 4.04$). In der *trans*-Säure **3a** erscheinen die entsprechenden Protonen als AX-System ($J = 16$ Hz, H_A bei $\tau 4.46$ und H_B im Bereich der aromatischen Protonen bei 2.89).

Die IR-Spektren von **2a** und **3a** unterscheiden sich charakteristisch durch die Lage der Carbonylstreckschwingung bei 1701/cm (**2a**) bzw. bei 1678/cm. Darüber hinaus gleichen sich die IR-Spektren der beiden Isomeren jedoch weitgehend, insbesondere in den Waggingschwingungen der olefinischen Protonen.

Die gleichen typischen Unterschiede wie bei den Säuren erscheinen auch in den IR-Spektren der Methylester **2b** und **3b**. Auch dort ist bei gleicher Lage der C=C-Schwingung (1635/cm) die C=O-Valenzschwingung des *cis*-Esters **2b** — allerdings geringfügiger — blauverschoben (1724/cm) gegenüber der des *trans*-Esters **3b** (1706/cm).

Isomerisierung **2a** → **3a**

Die *cis*-Säure lagert sich in siedendem Eisessig in Gegenwart von Schwefelsäure und von katalytischen Mengen Jod langsam zur *trans*-Säure **3a** um. Auch durch Erhitzen auf 200–220° mit 1 bis 2% Toluolsulfonsäure ist eine Isomerisierung von **2a** zu **3a** erreichbar. Dabei stört aber mit zunehmender Reaktionsdauer die sich an die Isomerisierung anschließende Umlagerung (s. w. u.) von **2a** bzw. **3a** in 5.6-Dihydro-4*H*-benz[*de*]anthracen-essigsäure-(7) (**5a**). Schließlich kann die quantitative Isomerisierung **2a** → **3a** wesentlich einfacher und ohne diese Komplikation dadurch erreicht werden, daß man **2a** oder ein Gemisch **2a/3a** über den Schmelzpunkt erhitzt (200 bis 220°). Auch nach längerer Zeit ist dann noch kein **5a** nachzuweisen. Decarboxylierungen wurden nie beobachtet.

Da das primär isolierte Säuregemisch bereits zu 33% die thermisch stabilere *trans*-Säure **3a** enthält, erhebt sich die Frage, ob es sich bei der Addition von **1** an propiolsaures Alkali um eine thermodynamisch oder um eine kinetisch kontrollierte Reaktion handelt. Zur Prüfung wurden **2a** und **3a** unter den Bedingungen ihrer Darstellung mit überschüssigem Kalium-

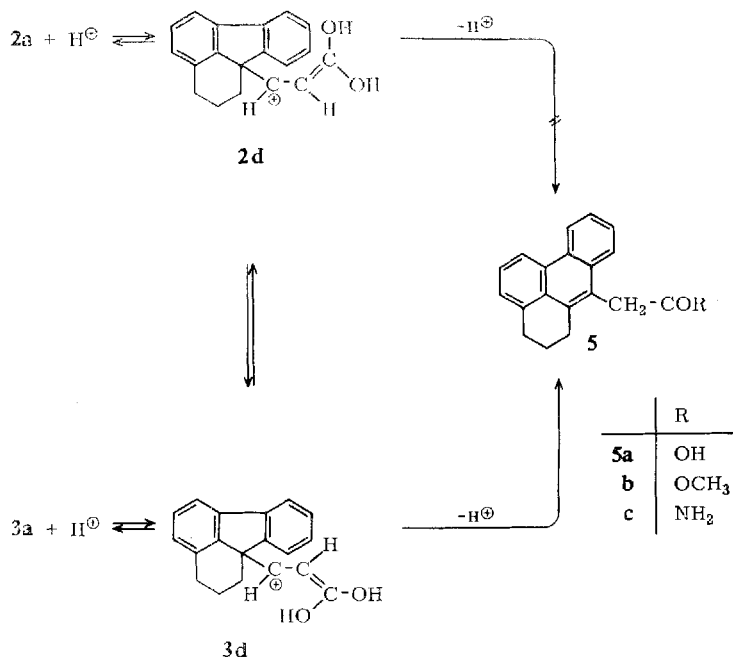
⁵⁾ Andere Reaktionsprodukte — etwa das der sekundären Addition von **1** an die Salze von **2a** oder **3a** bzw. die 2-[Tetrahydrofluoranthenyl]-acrylsäure — wurden nicht gefunden, auch nicht, wenn 2.1 Mol Base pro Mol Propiolsäure verwendet wurden.

tert.-butylat behandelt, wobei sich beide sowohl bei 20° als auch bei 110° als stabil⁶⁾ und auch als konfigurationsstabil erwiesen.

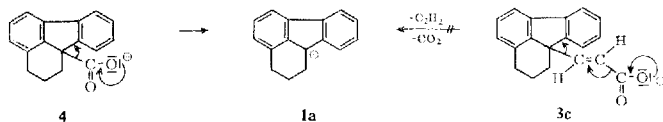
Die Michael-Addition von **1** an propiolsaures Alkali ist demnach kinetisch gelenkt. Sie ist nicht hoch-stereoselektiv, erfolgt aber überwiegend als *trans*-Addition⁷⁾.

Umlagerung 2a, 3a → 5a

Als α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen besitzen **2a** und **3a** mesomere Grenzformen mit positiver Partialladung am elektrophilen β -C-Atom. In den zugehörigen Protonaddukten **2d** und **3d** ist dieser elektrophile Charakter noch verstärkt. In dieser



⁶⁾ Das Natriumsalz von 1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthren-carbonsäure-(10b) (**4**) decarboxyliert in Dimethylsulfoxid bei 20° unter Bildung des Tetrahydrofluoranthren-Anions (**1a**). Es mußte deshalb grundsätzlich mit der gleichen Fragmentierung bei dem zu **4**



vinylgen Salz **3c** der *trans*-Säure **3a** gerechnet werden (vgl. C. A. Grob, Mechanismen und Stereochemie der Fragmentierung, Angew. Chem. **81**, 554 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 535 (1969)).

⁷⁾ Zur Frage der Stereochemie bei der Michael-Addition von Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff vgl. I. B. Hendrickson, R. Rees und J. F. Templeton, J. Amer. chem. Soc. **86**, 107 (1964); E. Winterfeld und H. Preuß, Chem. Ber. **99**, 450 (1966).

Formulierung sind **2a, d** und **3a, d** als Carbenium-Ionen vom Typ des Neophylchlorids anzusehen, so daß – wie bei diesen – mit nucleophilen 1.2-Verschiebungen gerechnet werden kann.

Eine derartige 1.2-Verschiebung müßte im vorliegenden Fall ebenso wie bei der früher beschriebenen Umlagerung des 10b-Hydroxymethyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthens⁸⁾ unter Ringerweiterung verlaufen und dabei ein Phenanthrenderivat, hier **5a** bilden.

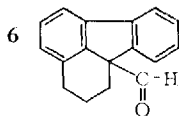
An Molekülmodellen läßt sich zeigen, daß die sterischen Voraussetzungen für diese Umlagerung vom Wagner-Meerwein-Typ nur bei **3a** und **3d** gegeben sind. Dort allein kann der 10b-Substituent ungehindert diejenige Konformation einnehmen, in der die anionisch wandernde Phenylgruppe am Ort ihrer Ankunft – am α -C-Atom – keinen größeren *syn*-ständigen Rest vorfindet.

Bei **2a** und **2d** kann sich die entsprechende Konformation infolge starker sterischer Behinderung durch den fixierten Cyclohexanring nicht einstellen, die Umlagerung erfolgt wohl erst nach Isomerisierung **2a** \rightarrow **3a** bzw. **2d** \rightarrow **3d**.

Die Ringerweiterung **2a/3a** \rightarrow **5a** gelingt nicht in siedendem Eisessig mit Perchlorsäure, wohl aber mit 150° heißer Phosphorsäure. Die Ausbeute ist allerdings niedrig. Ergiebiger ist das Erhitzen von **2a, 3a** mit 2–20% Toluolsulfonsäure auf 200–230°. Dabei muß man den Temperaturbereich recht genau einhalten und darf die thermische Behandlung nicht unnötig lange fortführen, denn **5a** ist unter diesen Bedingungen bereits zersetzlich. Unter Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaßregeln wurde **5a** – ausgehend von dem Isomeren-Gemisch **2a/3a** – in 56proz. Ausbeute erhalten.

Weitere Reaktionen von **2a/3a**

Weder **2a, 3a** noch deren Ester **2b, 3b** addieren unter den Bedingungen der Michael-Reaktion Nitromethan. Die *cis*-Säure **2a** reagiert lediglich mit einem Mol Diazomethan unter Bildung des *cis*-Esters **2b**, die Doppelbindung wird nicht angegriffen. Beide Säuren addieren Brom unter Bromwasserstoff-Eliminierung und werden durch Permanganat zu 10b-Formyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthen (**6**) oxydiert (Ausb. 50%).



Der *cis*-Ester **2b** isomerisiert beim Erhitzen auf 200° geringfügig zum *trans*-Ester **3b**; es überwiegen jedoch Zersetzungserscheinungen. Die Umlagerung unter Ringerweiterung zum Ester **5b** war nicht zu erreichen, auch nicht durch Toluolsulfonsäure-Katalyse.

⁸⁾ C. Finger, Chem. Ber. 103, 1005 (1970).

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von *Lothar Grum*)

Die IR-Spektren wurden mit dem Modell 21 von Perkin-Elmer, die UV-Spektren mit dem Spektralphotometer PMQ2 der Firma Zeiss, die NMR-Spektren⁹⁾ mit dem Varian A60 aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen führte die Firma A. Bernhardt, Elbach, aus.

cis- und *trans*-3-[1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthenyl-(10b)]-acrylsäure (**2a**, **3a**): In einem 2-l-Dreihalskolben (Innenthermometer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Quecksilberverschluß, Stickstoffeinleitungsfrötte, Magnetrührung) werden 73.0 g (0.35 Mol) 1.2.3.10b-Tetrahydro-fluoranthen (**1**) vom Schmp. 73–75°, 500 ccm Dimethylsulfoxid sowie 25.5 g (0.36 Mol) Propiolsäure vorgelegt. Man leitet 5 Min. Stickstoff durch die Lösung und tropft dann eine Lösung von 0.4 Mol trockenem Natriumäthylat in 200 ccm Dimethylsulfoxid so zu, daß die Temperatur 20° nicht übersteigt. Die Rotfärbung an der Eintropfstelle verschwindet beim Rühren und bleibt erst nach Zugabe von 182 ccm der Lösung (0.37 Mol Base) erhalten. Die restlichen 18 ccm Äthylatlösung werden nun zugegeben, wobei sich die Lösung deutlich tiefer rot färbt. Man unterbricht die Stickstoffzufuhr, ersetzt Tropftrichter und Gaseinleitung durch Stopfen und läßt 8 Tage stehen, wobei die rote Farbe sich deutlich aufhellt, aber nicht verschwindet. Unter Kühlung werden jetzt 80 ccm 6*n* HCl hinzugegeben, die farblose Lösung langsam mit Wasser zersetzt und der kristalline Niederschlag abgenutscht. Man löst ihn in 1*n* NaOH und extrahiert zweimal mit 100 ccm Benzol. Aus der Benzolphase werden 9.0 g **1** vom Schmp. 67–70° isoliert (12%).

Die alkalische Phase wird angesäuert, die Rohsäure abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 84.5 g (86%) **2a**, **3a**, Schmelzbereich 175–190°. — IR (KBr): Nur Banden von **2a** und **3a**. — UV (Äthanol): 99.5% **2a** und **3a**. — NMR (CDCl₃): Integral der aromatischen und der olefinischen Protonen: 67% **2a**, 33% **3a**.

Trennung der Isomeren 2a und 3a: 20 g der Rohsäure werden aus 500 ccm siedendem Benzol/Cyclohexan (3:1) umkristallisiert: 10 g *cis*-Säure **2a** vom Schmp. 201–203°, aus Dioxan/Wasser Schmp. 203–204°.

C₁₉H₁₆O₂ (276.3) Ber. C 82.58 H 5.84 O 11.58 Gef. C 82.50 H 5.91 O 11.53

IR (KBr): 1701, 1623, 1235, 1214, 919, 821, 756/cm.

UV (Äthanol): 270 mμ (lg ε 4.20); 301 (3.72).

NMR (CDCl₃): τ 2.1–3.1, m (7H); 4.04, d (*J* = 12 Hz), und 4.21, d (*J* = 12 Hz) (2H); 6.8–9.1, m (6H).

Methylester 2b: Schmp. 101–103°.

C₂₀H₁₈O₂ (290.4) Ber. C 82.73 H 6.25 O 11.02 Gef. C 82.72 H 6.25 O 11.10

IR (KBr): 1724, 1635, 1185, 1171, 823, 765, 754/cm.

UV (Äthanol): 270 mμ (lg ε 4.18); 302 (3.74).

NMR (CDCl₃): τ 2.15–3.05, m (7H); 4.04, d (*J* = 12.5 Hz), und 4.30, d (*J* = 12.5 Hz) (2H); 6.64, s (3H); 7.0–9.2, m (6H).

⁹⁾ Die NMR-Spektren wurden im Org. Chem. Institut der techn. Universität Clausthal (Direktor: Prof. Dr. K. D. Gundermann) sowie im Forschungsinstitut des Steinkohlenbergbauvereins, Bergbau-Forschung GmbH, Essen, von Herrn Dr. D. Wobig gemessen, wofür an dieser Stelle nochmals gedankt wird.

Durch Einengen der Mutterlaugen erhält man zunächst ein zwischen 160 und 176° schmelzendes Säuregemisch, aus dem nach erneutem Umkristallisieren schließlich 2.5 g *trans*-Säure **3a** vom Schmp. 217–218° isoliert werden. Aus Toluol Schmp. 217–218°.

$C_{19}H_{16}O_2$ (276.3) Ber. C 82.58 H 5.84 O 11.58 Gef. C 82.90 H 5.95 O 11.20

IR (KBr): 1678, 1623, 1305, 1282, 986, 762, 749/cm.

UV (Äthanol): 260 m μ (lg ϵ 4.14); 2.71 (4.18); 301 (3.73).

NMR (CDCl₃): τ = 2.2–2.9, m und 2.89, d (J = 16 Hz) (7 arom. H, 1 olefin. H); 4.46, d (J = 16 Hz) (1 H); 7.1–9.0, m (6H).

Methylester 3b: Schmp. 114–115°.

$C_{20}H_{18}O_2$ (290.4) Ber. C 82.73 H 6.25 O 11.02 Gef. C 82.77 H 6.24 O 11.26

IR (KBr): 1706, 1635, 1592, 1305, 1282, 1253, 772, 760, 745, 724, 705/cm.

UV (Äthanol): 258 m μ (lg ϵ 4.20); 273 (4.15); 302 (3.73).

NMR (CDCl₃): τ 2.2–3.1, m und 2.98, d (J = 16 Hz) (7 arom. H, 1 olefin. H); 4.43, d (J = 16 Hz) (1 H); 6.43, s (3H); 7.0–8.8, m (6H).

Isomerisierung 2a → **3a**

a) 0.5 g **2a**, Schmp. 201–203°, werden in 25 ccm Eisessig zusammen mit 10 mg *Jod* und 1 ccm konz. *Schwefelsäure* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren 0.4 g **3a** vom Schmp. 210–213° aus. Aus Toluol 0.3 g, Schmp. 216–218°.

IR (KBr): Deckungsgleich mit dem Spektrum von **3a**.

UV (Äthanol): Kein **5a**.

b) 1.0 g *cis/trans*-Gemisch (67% **2a**, 33% **3a**) vom Schmelzbereich 175–190° werden 3 Stdn. auf 210–220° erhitzt; Schmp. nach Erkalten 210–215°. Aus Toluol 0.8 g, Schmp. 215–217°.

IR (KBr): Deckungsgleich mit dem Spektrum von **3a**.

UV (Äthanol): Kein **5a**.

c) 1.0 g des Gemisches werden wie zuvor, aber zusammen mit 1% *p-Toluolsulfonsäure* 7 Stdn. auf 200–230° erhitzt; Schmp. nach Erkalten 211–213°. Aus Toluol 0.8 g, Schmp. 217–218°.

IR (KBr): Deckungsgleich mit dem Spektrum von **3a**.

UV (Äthanol): Kein **5a**.

d) 1.0 g des Gemisches werden wie zuvor, aber zusammen mit 3% *p-Toluolsulfonsäure* 6 Stdn. auf 200–230° erhitzt.

IR (KBr): Banden von **3a** und **5a**.

UV (Äthanol): 28% **5a**.

Stabilitätsuntersuchungen

a) 100 mg **2a** vom Schmp. 203–204° werden in 2.0 ccm Dimethylsulfoxid mit 100 mg trockenem *Kalium-tert.-butylat* im abgeschlossenen Kölbchen zunächst 5 Stdn. bei 20° gehalten und dann 4 Stdn. auf 100–120° erhitzt. Man gießt auf Wasser, extrahiert mit Äther. Der Ätherextrakt enthält keine organischen Bestandteile (DC)¹⁰.

Aus der Wasserphase wird nach Ansäuern **2a** vom Schmp. 203–204.8° isoliert.

IR (KBr): Deckungsgleich mit dem Spektrum von **2a**.

¹⁰ DC: Dünnschichtchromatographische Prüfung.

b) Wie zuvor, jedoch mit 100 mg **3a** vom Schmp. 215–217°. Aufarbeitung wie zuvor. Die Ätherphase enthält keine organischen Bestandteile, Schmp. der Säure 216–218°.

IR (KBr): Praktisch übereinstimmend mit dem Spektrum von **3a**, zusätzlich Absorptionen bei 729, 694/cm.

5.6-Dihydro-4H-benz[de]anthracen-essigsäure-(7) (**5a**): 5.0 g *cis-/trans*-Gemisch **2a**, **3a** (67% **2a**) erhitzt man zusammen mit 20% *p*-Toluolsulfonsäure 2 Stdn. auf 210°. Die erhaltene Schmelze wird gemörsert und mit 1 *n* NaOH und 200 ccm Äther geschüttelt, wobei nur z.T. Lösung eintritt und eine klare Phasentrennung nicht erfolgt. Man trennt die alkalische Phase so gut wie möglich ab und säuert an: 2.8 g **5a** (56%) vom Schmp. 223–224°. Zur Analyse wurde einmal aus Toluol und einmal aus Petroläther (100–125°) umkristallisiert, Schmp. 238–240° (Zers.).

$C_{19}H_{16}O_2$ (276.3) Ber. C 82.58 H 5.84 O 11.58 Gef. C 82.66 H 5.81 O 11.56

IR (KBr): 1684, 1587, 1319, 1229, 1032, 921, 748, 738, 641/cm.

UV (Äthanol): 254 m μ ($\lg \epsilon$ 4.63); 260 (4.70); 284 (4.06); 294 (4.05); 306 (4.06); 324 (2.80); 340 (3.02); 356 (3.10).

Methylester 5b: 1.0 g **5a** werden mit *Methanol/Schwefelsäure* umgesetzt: 0.90 g **5b** vom Schmp. 102–104°; aus Methanol 107–108°.

$C_{20}H_{18}O_2$ (290.4) Ber. C 82.73 H 6.25 O 11.02 Gef. C 82.54 H 6.68 O 11.09

IR (KBr): 1718, 1587, 1323, 1214, 1153, 1147, 1008, 998, 973, 839, 748, 741, 643/cm.

UV (Äthanol): 254 m μ ($\lg \epsilon$ 4.68); 260 (4.76); 283 (4.05); 293 (4.05); 306 (4.16); 322 (2.76); 340 (3.00); 356 (3.08).

NMR (CDCl₃): τ 1.13–1.55, m (2H); 1.95–2.05, m (1H); 2.35–2.85, m (4H); 5.85, s (2H); 6.37 s (3H); 6.6–7.0, dd (4H); 7.7–8.2, m (2H).

Säureamid 5c: 2.0 g **5a** vom Schmp. 238–240° werden mit *Thionylchlorid* in das *Säurechlorid* übergeführt und dieses, gelöst in Dioxan, in eine Mischung von konz. *Ammoniak*/Dioxan eingetragen. Man kristallisiert das rohe **5c** einmal aus Äthanol und zweimal aus Toluol um, Schmp. 275–276°.

$C_{19}H_{17}NO$ (275.35) Ber. C 82.88 H 6.22 O 5.81 Gef. C 82.70 H 6.23 O 5.94

IR (KBr): 3333, 3165, 1650, 1623, 1276, 1259, 809, 749, 731/cm.

UV (Äthanol): 252 m μ ($\lg \epsilon$ 4.60); 260 (4.68); 283 (4.04); 294 (4.03); 306 (4.05); 324 (286); 340 (3.02); 356 (3.08).

10b-Formyl-1.2.3.10b-tetrahydro-fluoranthren (**6**): Die Lösung von 2.2 g **2a** in 50 ccm 0.2 *n* NaOH wird mit 250 ccm Wasser verdünnt. Man läßt unter Rühren langsam eine Lösung von 4.3 g *Kaliumpermanganat* in 100 ccm Wasser zutropfen, so daß die Temperatur 10° nicht übersteigt, saugt nach Entfärbung vom Mangandioxid ab und digeriert das Filtergut mit Natriumsulfit/verd. Schwefelsäure. 1.0 g (50%) roher *Aldehyd* vom Schmp. 70–74°. Aus Äthanol/Wasser umkristallisiert und bei 50°/0.001 Torr sublimiert; Schmp. 78.6–79.4°.

$C_{17}H_{14}O$ (234.3) Ber. C 87.15 H 6.02 O 6.83 Gef. C 87.06 H 6.02 O 6.99

IR (KBr): 2907, 1712, 1595, 1445, 1427, 791, 763, 747, 651/cm.

UV (Äthanol): 266 m μ ($\lg \epsilon$ 4.28); 298 (3.64).

NMR (CDCl₃): τ 1.85, d ($J = 1.5$ Hz) (1H), 2.4–3.25, m (7H), 7.1–8.9, m (6H).

2.4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 236.4–238.6° (aus Dioxan).

$C_{23}H_{18}N_4O_4$ (414.4) Ber. C 66.66 H 4.38 N 13.52 Gef. C 66.58 H 4.25 N 13.82

Reaktion von 2a mit Diazomethan: 2.0 g (7.5 mMol) sterisch fast reine *cis*-Säure vom Schmp. 200–203° werden in 180 ccm absol. Äther suspendiert und bei 0–10° langsam mit 60 ccm ätherischer *Diazomethan*-Lösung (ca. 25 mMol Diazomethan) versetzt. Nachdem etwa 20 ccm zugetropft sind, wird kein Stickstoff mehr freigesetzt. Man gibt die restlichen 40 ccm hinzu, die nicht mehr entfärbt werden, auch nicht nach 24 Stdn. Nun wird vom Diazomethan gelb gefärbter Äther abdestilliert und der Rückstand einmal aus Methanol/Wasser umkristallisiert; Schmp. 101.6–102.2°, erneut aus Methanol: Schmp. unverändert. IR (KBr): Deckungsgleich mit dem Spektrum von **2b**. Misch-Schmp. mit **2b**: Keine Depression.

0.5 g dieses *Esters* werden in wäßrig-alkalischem Dioxan bei 80° verseift; man erhält 0.4 g **2a** vom Schmp. 201–203°. — IR-Spektrum: Deckungsgleich mit dem von **2a**.

[187/70]