

Gerhard W. Fischer*)

Vinyloge Acylverbindungen, IX¹⁾

Zur Hydrolyse vinyloger Carbonamidiumsals²⁾

Aus dem Institut für Biophysik der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch

(Eingegangen am 8. September 1970)

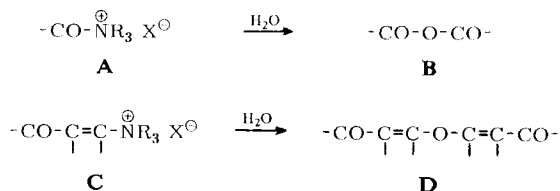
Die Hydrolyse vinyloger Carbonamidiumsals¹⁰ in wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung führt nicht — wie bisher angenommen — zu *meso*-[2-Acyl-vinyl]-acylacetaldehyden **8**, sondern zu Bis-[2-acyl-vinyl]-äthern **11**. Die Strukturzuordnung dieser Verbindungen gründet sich auf NMR- und IR-spektroskopische Befunde sowie auf eine unabhängige Synthese.

Vinylogous Acyl Compounds, IX¹⁾

Hydrolysis of Vinylogous Carbonamidium Salts²⁾

The hydrolysis of vinylogous carbonamidium salts **10** in aqueous sodium hydrogen carbonate solution does not lead — as hitherto supposed — to *meso*-(2-acylvinyl)acylacetaldehydes **8**, but to bis(2-acylvinyl)ethers **11**. The structure of these compounds results from n. m. r. and i. r. spectra and is confirmed by independent synthesis.

Das außergewöhnliche Acylierungsvermögen der Carbonamidium-Struktur A ($\text{NR}_3 = \text{Trialkylamin}^3$) oder Pyridin⁴⁾ zeigt sich u. a. in der Fähigkeit, Wasser unter Bildung von Carbonsäureanhydriden **B** zu diacylieren^{5,6)}. Die Übertragung dieser Reaktion auf vinyloge Carbonamidiumsals⁷ sollte demgemäß zu Enoläthern vom Typ **D** führen.



*) Neue Adresse: Forschungsstelle für Chemische Toxikologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 1115 Berlin-Buch, Lindenberger Weg 70.

¹⁾ VIII. Mitteil.: G. W. Fischer, Chem. Ber. 103, 3489 (1970).

²⁾ Vorläufige Mitteil.: G. W. Fischer, Z. Chem. 9, 335 (1969).

³⁾ F. Klages und E. Zange, Liebigs Ann. Chem. 607, 35 (1957); K. C. Murdock, J. org. Chemistry 33, 1367 (1968).

⁴⁾ Zusammenfassende Darstellung über *N*-Acyl-pyridiniumsalze: F. Kröhnke, Angew. Chem. 65, 605 (1953), dort S. 622 f.; vgl. auch N. O. V. Sonntag, Chem. Reviews 52, 294 (1953).

⁵⁾ H. Adkins und Qu. E. Thomson, J. Amer. chem. Soc. 71, 2242 (1949); vgl. auch G. Minnini, Gazz. chim. ital. 22, 213 (1892).

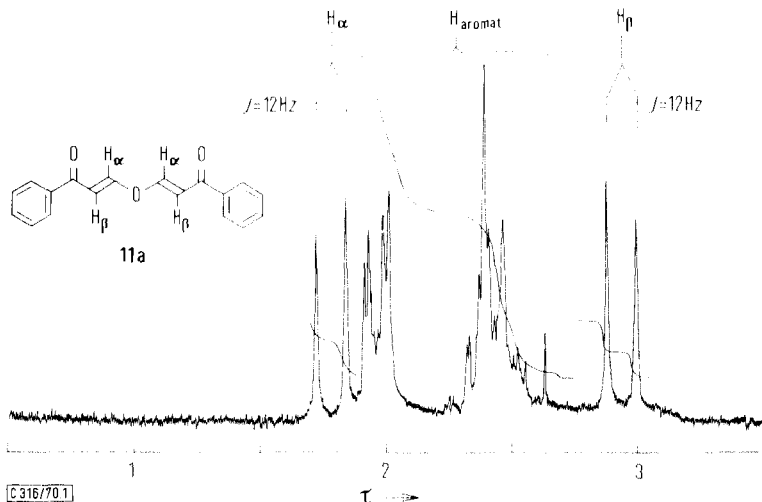
⁶⁾ S. I. Lurje, J. allg. Chem. (russ.) 18, 1517 (1948), C. A. 43, 4240 (1949).

Zur Klärung dieses Widerspruchs wurde im Zusammenhang mit Arbeiten über quartäre Stickstofflost-Verbindungen¹²⁾ das Hydrolyseverhalten vinyloger Carbonamidiumsals an den aus [β -Chlor-vinyl]-aryl-ketonen **7** und Triäthylamin dargestellten Vertretern **10a–h** sowie an den analog aus Trimethylamin resultierenden Verbindungen **10i–p** eingehender untersucht.

Erwärmt man die genannten Quartärsalze in wäßrigem 2 *m* NaHCO₃, dann scheiden sich in allen Fällen farblose, kristalline Reaktionsprodukte ab, wobei korrespondierende Triäthyl- und Trimethyl-ammoniumsals jeweils zu identischen Verbindungen führen.

Durch Kernsubstituenten erfahren die Reaktionsgeschwindigkeiten eine für basenkatalysierte Hydrolysen typische Abstufung (CH₃O < H < Halogen), doch ist die Natur der Trialkylammoniumgruppe von weitaus größerem Einfluß. So bilden sich bei 50° aus **10a–h** in 24 Stdn. 52–90%, aus **10i–p** dagegen bereits in 1 Stde. 86 bis 96% an Reaktionsprodukt (vgl. Variante A und B im Versuchsteil).

Die NMR-Spektren der auf diese Weise erhaltenen Verbindungen sind mit Formel **8** nicht in Einklang zu bringen, sondern sprechen eindeutig für Struktur **11**. Dubletts bei τ 1.78–1.87 ($J = 12$ Hz) kennzeichnen die für Enoläther in typischer Weise stark negativ abgeschirmten α -ständigen Vinylprotonen, während die beiden äquivalenten Protonen an den β -Vinyl-C-Atomen als Dublett bei τ 2.94–3.00 ($J = 12$ Hz) erscheinen (Tab. 1). Wie das als Beispiel aufgeführte NMR-Spektrum von **11a** (s. Abbild.) zeigt, läßt insbesondere das Verhältnis von aromatischen Ringprotonen zu Vinylprotonen (5 : 2 bei **11a**, 2 : 1 bei **11c–h**) keinen Zweifel an der symmetrischen Enoläther-Struktur. Übereinstimmend hiermit finden sich in den IR-Spektren von **11a–h** die charakteristischen Absorptionen der Strukturelemente HC=CH, C–O–C, C=C und C=O (Tab. 1). Aus den CH-Waggingschwingungen bei 950/cm und den NMR-Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen geht die *trans*-Anordnung der Vinylgruppen hervor.



NMR-Spektrum des Bis-[2-benzoyl-vinyl]-äthers (**11a**) in DMSO-d₆ (100 MHz)

¹²⁾ G. W. Fischer und Kh. Lohs, Chem. Ber. **103**, 440 (1970).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der Bis-[2-acyl-vinyl]-äther (11a–h)

Verb.	NMR ^{a)} [τ]		IR ^{b)} [cm^{-1}]			
	H_α	H_β	$\nu_{\text{HC}=\text{CH}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}-\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
11a	1.78	2.94	951	1175	1634	1671
11b	1.86	2.96	948	1172	1632	1670
11c	1.82	2.96	946	1173	1634	1671
11d	1.87	2.95	950	1162	1630 ^{c)}	1669
11e	1.80	2.94	950	1158	1636	1672
11f	1.84	3.00	951	1172	1638	1672
11g	1.81	2.98	950	1172	1638	1672
11h	1.82	2.99	950	1172	1636	1670

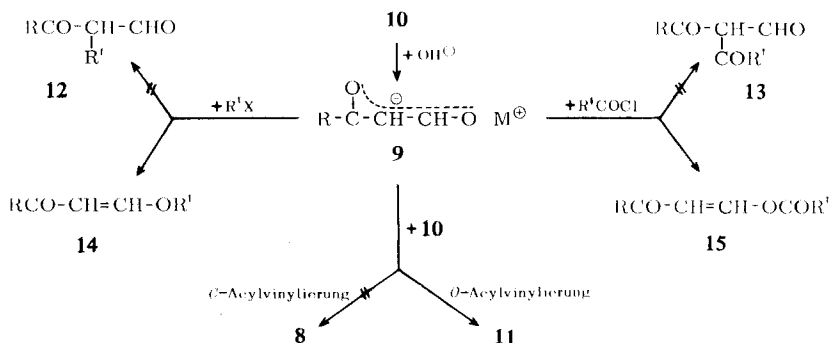
a) In DMSO-d_6 (100 MHz); Bezeichnung der Protonen s. Abbild.; die Kopplungskonstanten der H_α - und H_β -Dubletts betragen durchweg 12 Hz.

b) In CHCl_3 ; Schichtdicke 0.1 mm.

c) Schuler.

Die spektroskopische Strukturzuordnung wird durch eine unabhängige Synthese bestätigt: So entsteht z. B. 11a in glatter Reaktion bei der Umsetzung von [β -Chlorvinyl]-phenyl-keton (7, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) mit dem Natriumsalz 9 ($\text{M} = \text{Na}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) des Hydroxymethylen-acetophenons.

Die Bildung von Enolaten 9 stellt zweifellos auch den einleitenden Schritt bei der alkalischen Hydrolyse von 10 zu Bis-[2-acyl-vinyl]-äthern 11 dar. Letztere würden dann im Ergebnis aus einer vinylogen *O*-Acylierung von 9 durch unumgesetztes Quartärsalz 10⁷ resultieren.



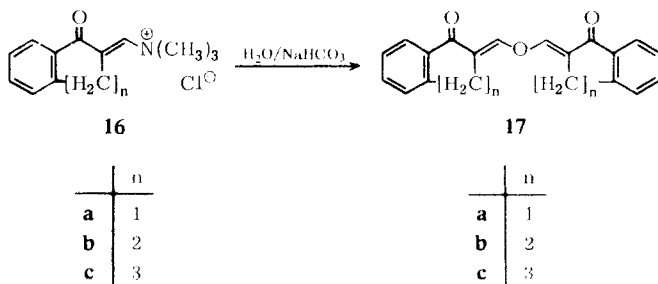
Sowohl der erste als auch der zweite Reaktionsschritt der vinylogen Carbonamidiamsalze 10 ist in Anbetracht ihres nucleophil leicht ersetzbaren tert. Aminrestes¹³⁾ plausibel. Die *O*-Acylvinylierung der mesomeren Enolate 9 befindet sich in Übereinstimmung mit bisherigen Erfahrungen, nach denen die Alkylierung¹⁴⁾ und Acy-

¹³⁾ Überblick bei A. E. Pohland und W. R. Benson, Chem. Reviews **66**, 162 (1966), und zwar S. 172–173.

^{14a)} A. W. Bishop, L. Claisen und W. Sinclair, Liebigs Ann. Chem. **281**, 314 (1894); ^{14b)} K. v. Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 2082 (1938); ^{14c)} H. Meerwein in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 6/3 (Sauerstoffverbindungen I), S. 110, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

lierung^{14a, 15, 16)} von Hydroxymethylenketonen bzw. ihren Salzen nicht zu den C-Derivaten **12** und **13** führt, sondern ausschließlich Enoläther **14** bzw. Enolester **15** liefert. Eine C-Acylvinylierung, wie sie *Nesmejanov* und *Rybinskaja*⁹⁾ für die Bildung von **8** formulierten, gelingt hingegen mit **10** beim Malonsäure-diäthylester¹⁷⁾ sowie mit **7** bei β -Ketosäureestern¹⁸⁾ und 1,3-Diketonen¹⁹⁾, also bei Verbindungen, die auch mit Alkyl- und Acylhalogeniden bevorzugt unter C—C-Verknüpfung reagieren²⁰⁾.

Ein den Quartärsalzen **10** analoges Verhalten zeigen die sich von benzokondensierten Chlormethylen-cyclanononen ableitenden Salze **16a–c**, aus denen bei der Hydrolyse in wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung die Enoläther **17a–c** entstehen.



Verbindungen vom Typ **11** (bzw. **17**) repräsentieren vinyloge Carbonsäureanhydride. Dies erklärt ihre Reaktionsfreudigkeit gegenüber einer Reihe nucleophiler Partner, mit denen sie leicht unter Spaltung der C—O—C-Bindung reagieren (z. B. mit alkoholischer Natronlauge zu **9** oder mit Anilin zu *N*-[2-Acyl-vinyl]-anilinen RCO—CH=CH—NH—C₆H₅). Auch die von *Nesmejanov* und *Rybinskaja*⁹⁾ beschriebenen Umsetzungen des **10a**-Hydrolyseproduktes mit Phenylhydrazin, Natrium-methylat und β -Naphthol zum 1,3-Diphenyl-pyrazol, Benzoylacetaldehyd-dimethylacetal und 2-Phenyl-chromylium-chloroferrat lassen sich zwanglos als Reaktionen des Enoläthers **11a** interpretieren²¹⁾.

Herrn Prof. Dr. *Kh. Lohs* danke ich für reges Interesse und Förderung dieser Arbeit. Die Aufnahme der NMR-Spektren besorgte in dankenswerter Weise Herr Dr. *R. Hintsche* vom Physikalisch-chemischen Zentrum der Institute für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin-Buch.

¹⁵⁾ *K. v. Auwers* und *W. Schmidt*, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 528 (1925).

^{16a)} *Rohm & Haas Co.* (Erf.: *T. E. Bockstahler*, *B. F. Aycock* und *A. Carson*), Amer. Pat. 2920102, C. A. **54**, 8733i (1960); ^{16b)} *G. W. Fischer*, Chem. Ber. **103**, 3470 (1970).

¹⁷⁾ *L. I. Kudrjashov* und *N. K. Kochetkov*, J. allg. Chem. (russ.) **28**, 1967 (1958), C. A. **53**, 1318 (1959); vgl. auch *N. K. Kochetkov* und *L. I. Kudrjashov*, ebenda **27**, 248 (1957), C. A. **51**, 12890 (1957); **28**, 1511 (1958), C. A. **53**, 2217 (1959).

¹⁸⁾ *N. K. Kochetkov*, *B. P. Gottich* und *L. I. Kudrjashov*, J. allg. Chem. (russ.) **28**, 1508 (1958), C. A. **53**, 1135 (1959); *N. K. Kochetkov*, *B. P. Gottich* und *R. Shtumpf*, ebenda **29**, 1320 (1959), C. A. **54**, 9790 (1960); *V. F. Beljajev*, *M. N. Belokurskaja* und *N. K. Kochetkov*, ebenda **30**, 1492 (1960), C. A. **55**, 1508 (1961); *V. F. Beljajev*, ebenda **33**, 3093 (1963), C. A. **60**, 1635 (1964).

¹⁹⁾ *N. K. Kochetkov* und *B. P. Gottich*, J. allg. Chem. (russ.) **30**, 948 (1960), C. A. **55**, 1479 (1961).

²⁰⁾ Vgl. *H. Henecka* in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. 8 (Sauerstoffverbindungen III), S. 600–612, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

Beschreibung der Versuche

Zur Schmelzpunktsbestimmung diente ein Mikroheiztisch nach Boetius. NMR-Spektren wurden mit dem Gerät KRH 100 der Akademie-Werkstätten für Forschungsbedarf, Berlin-Adlershof, gegen Tetramethylsilan als inneren Standard, IR-Spektren mit dem Zeiss-Spektrophotometer UR 10 und UV-Spektren mit dem Gerät Unicam SP 800 aufgenommen.

Darstellung vinyloger Carbonamidiumsalze

Allgemeine Vorschrift: Zu 30 mMol des betreffenden [β -Chlor-vinyl-]-aryl-ketons²²⁾ in 60 ccm absol. Toluol gibt man 35 mMol des *tert.*-Amins in 20 ccm absol. Toluol und saugt nach 48 Stdn. die gebildeten Quartärsalze ab. Für weitere Umsetzungen genügen mehrmals mit Äther gewaschene und i. Vak. getrocknete Rohprodukte. Zur Reinigung löst man, soweit nicht anders angegeben, in wenig Äthanol, verdünnt mit etwas Aceton und bringt durch teilweise Zugabe von Äther die Salze als farblose Kristalle zur Abscheidung. — Die Pikrate werden aus äthanolischer Lösung gefällt (Tab. 2).

Hydrolyse vinyloger Carbonamidiumsalze zu Bis-[2-acyl-vinyl]-äthern

Variante A: Die Lösungen von je 10 mMol der Quartärsalze **10a**—**h** in 20 ccm Wasser werden mit 1.68 g (20 mMol) Natriumhydrogencarbonat versetzt und 24 Stdn. auf dem Wasserbade bei 50° gehalten. Die gebildeten Hydrolyseprodukte **11a**—**h** werden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, i. Vak. über P₂O₅ getrocknet und aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert (Tab. 3).

Variante B: Analog Variante A aus **10i**—**p**, Reaktionszeit 1 Stde. (Tab. 3).

Nach Variante A werden ferner dargestellt:

ω,ω' -Oxy-bis-[2-methylen-indanon-(1)] (**17a**): Aus **16a** mit 93% Ausb. Farblose Kristalle (Dioxan) vom Schmp. 225—226°.

IR (CHCl₃): $\nu_{C=O}$ 1729/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} (log ϵ) 259 (4.21), 314*) (4.61), 323 m μ (4.64).

C₂₀H₁₄O₃ (302.3) Ber. C 79.46 H 4.67 Gef. C 79.41 H 4.44

ω,ω' -Oxy-bis-[2-methylen-tetralon-(1)] (**17b**): Aus **16b** mit 97% Ausb. Farblose Blättchen (Dioxan) vom Schmp. 208—208.5°.

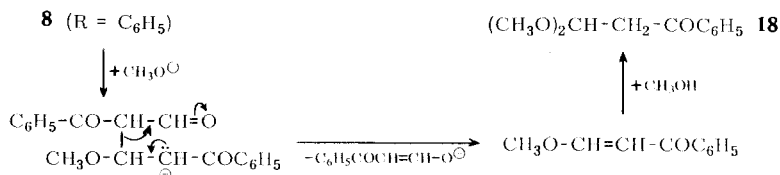
IR (CHCl₃): $\nu_{C=O}$ 1681/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} (log ϵ) 262 (4.22), 307*) (4.35), 328 m μ (4.53).

C₂₂H₁₈O₃ (330.4) Ber. C 79.98 H 5.49 Gef. C 80.12 H 5.26

*) Schulterstellen.

²¹⁾ Struktur **8** (R = C₆H₅) zugrunde legend, diskutierten Nesmejanov und Rybinskaja⁹⁾ eine durch den Angriff des Nucleophils initiierte C—C-Spaltung, für die Bildung des Benzoyl-acetaldehyd-dimethylacetals (**18**) z. B.:



²²⁾ Zur Darstellung der β -Chlor-vinylketone vgl. l. c.¹³⁾, dort S. 161—164; ferner l. c.¹²⁾,^{16b)} sowie W. Schroth und G. W. Fischer, Chem. Ber. **102**, 575 (1969).

²³⁾ C. J. Cavallito, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4159 (1955).

²⁴⁾ W. R. Benson und A. E. Pohland, J. org. Chemistry **29**, 385 (1964).

Tab. 2. Vinyloge Carbonamidiumsalse 10a—p und 16a—c

-chlorid	% Ausb.	Schmp. (Zers.)	IR (KBr) $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]	IR (KBr) $\nu_{C=C}$ [cm ⁻¹]	UV (Äthanol) λ_{max} [m μ] (log ϵ)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C H N	Pikrat- Schmp.
Triäthyl-[2-benzoyl-vinyl]- ammonium- (10a)	87	138—139 ^{a)} Nadeln	1638	1628	207 219 265 (3.95) (3.95) (3.96)	C ₁₅ H ₂₂ NO ₂ Cl (267.8)	Ber. 67.27 8.28 5.23 Gef. 67.09 8.16 5.31	153.5—155 ^c
Triäthyl-[2-(<i>p</i> -toluoyl)- vinyl]-ammonium- (10b)	90	132—133 ^c Blättchen	1685	1630	209 218* 280 (4.04) (4.00) (4.05)	C ₁₆ H ₂₄ NO ₂ Cl (281.8)	Ber. 68.19 8.58 4.97 Gef. 67.95 8.62 4.77	176—177 ^e
Triäthyl-[2-(4-äthyl- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10c)	88	95—98 ^c Blättchen	1683	1629	209 218* 281 (4.05) (4.02) (4.08)	C ₁₇ H ₂₆ NO ₂ Cl (293.9)	Ber. 69.01 8.86 4.73 Gef. 68.76 8.91 4.50	144—145 ^c
Triäthyl-[2-(4-methoxy- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10d)	89	147—148 ^c Nadeln	1685	1628	210 225 310 (4.00) (4.00) (4.13)	C ₁₆ H ₂₄ NO ₂ Cl (297.8)	Ber. 64.52 8.12 4.70 Gef. 64.47 8.00 4.51	192—193 ^c
Triäthyl-[2-(4-fluor- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10e)	93	142—143 ^c Nadeln	1685	1629	209* 218 268 (4.00) (4.05) (3.98)	C ₁₅ H ₂₁ FN ₂ O ₂ Cl (283.8)	Ber. 63.04 7.41 4.90 Gef. 63.11 7.33 4.68	186—187 ^c
Triäthyl-[2-(4-chlor- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10f)	86	148—149 ^c Nadeln	1688	1628	211* 219 275 (4.01) (4.04) (4.10)	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₂ O ₂ Cl (302.3)	Ber. 59.61 7.00 4.63 Gef. 59.40 6.87 4.46	191—192 ^c
Triäthyl-[2-(4-brom- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10g)	84	146—147 ^c Säulen	1688	1630	212* 220 279 (3.99) (4.00) (4.09)	C ₁₅ H ₂₁ BrN ₂ O ₂ Cl (346.7)	Ber. 51.96 6.11 4.84 Gef. 52.02 6.10 3.89	187.5—189 ^c
Triäthyl-[2-(4-iod- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10h)	87	156—157 ^c Blättchen	1685	1629	216 299 (4.09) (4.16)	C ₁₅ H ₂₁ I ₂ N ₂ O ₂ Cl (393.7)	Ber. 45.76 5.38 3.56 Gef. 45.65 5.17 3.70	195—196 ^c
Trimethyl-[2-benzoyl- vinyl]-ammonium- (10i)	91	159—160 ^{b)} Blättchen	1682	1639	207 216* 258 (3.97) (3.88) (3.92)	C ₁₂ H ₁₆ NO ₂ Cl (225.7)	Ber. 63.85 7.15 6.21 Gef. 63.61 6.90 6.11	183—184 ^{c)}
Trimethyl-[2-(<i>p</i> -toluoyl)- vinyl]-ammonium- (10j)	90	155—156 ^c Blättchen	1680	1639	209 276 (4.03) (4.00)	C ₁₃ H ₁₈ NO ₂ Cl (239.7)	Ber. 65.13 7.57 5.84 Gef. 65.10 7.73 5.57	225—226.5 ^c

89	147—148 ^c Nadeln	1640	1681	209 277	(4.02) (4.03)	C ₁₂ H ₂₀ NO[Cl] (253.8)	Ber. Gef.	66.26 66.30	7.94 7.68	5.52 5.49	194—195 ^c
	Trimethyl-[2-(4-äthyl- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10k)										
92	145—146 ^c Blättchen	1635	1683	207 724 305	(3.92) (3.91) (4.07)	C ₁₃ H ₁₈ NO ₂ [Cl] (255.7)	Ber. Gef.	61.05 60.73	7.09 7.21	5.48 5.22	230—231 ^c
	Trimethyl-[2-(4-methoxy- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10l)										
89	144—145 ^c Blättchen	1633	1685	208 258	(3.97) (3.88)	C ₁₂ H ₁₅ FN ₂ O[Cl] (243.7)	Ber. Gef.	59.14 59.12	6.20 6.33	5.75 5.50	205—206 ^c
	Trimethyl-[2-(4-fluor- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10m)										
87	146—147 ^c Blättchen	1649	1688	209 263	(4.00) (4.02)	C ₁₂ H ₁₅ ClNO[Cl] (260.2)	Ber. Gef.	55.40 55.19	5.81 5.60	5.38 5.45	227—228 ^c
	Trimethyl-[2-(4-chlor- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10n)										
90	160—161 ^c Blättchen	1646	1682	208 265	(4.00) (4.05)	C ₁₂ H ₁₅ BrNO[Cl] (304.6)	Ber. Gef.	47.31 47.46	4.96 5.05	4.60 4.38	228—229 ^c
	Trimethyl-[2-(4-brom- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10o)										
92	172—172.5 ^c Blättchen (Methanol)	1642	1688	212 286	(4.00) (4.09)	C ₁₂ H ₁₅ NO ₂ [Cl] (351.6)	Ber. Gef.	40.99 40.74	4.30 4.29	4.08 3.98	221—222 ^c
	Trimethyl-[2-(4-jod- benzoyl)-vinyl]- ammonium- (10p)										
93	158—158.5 ^c Nadeln	—	1725	209 227 239 271	(4.05) (3.94) (3.93) (4.01)	C ₁₃ H ₁₆ NO[Cl] (237.7)	Ber. Gef.	65.68 65.36	6.78 7.14	5.89 5.80	165—166.5 ^c
	2-Trimethylammonio- indanon-(1)- (16a)										
97	148—148.5 ^c Blättchen	—	1671	209 270	(4.02) (4.01)	C ₁₂ H ₁₅ NO[Cl] (251.8)	Ber. Gef.	66.82 67.11	7.21 7.15	5.57 5.26	173—174 ^c
	2-Trimethylammonio- tetralon-(1)- (16b)										
83	139—140 ^c Blättchen	—	1670	208 228 266	(3.96) (3.87) (3.79)	C ₁₅ H ₂₀ NO[Cl] (265.8)	Ber. Gef.	67.78 67.63	7.58 7.75	5.27 4.95	185—186 ^c
	2-Trimethylammonio- benzobuteron-(1)- (16c)										

*) Schulterstellen.

a) Lit.¹⁰⁾: 135—135.5^c.b) Lit.: 159^c, 23), 160—161^c, 24).c) Lit.²⁴⁾: 185.5—186.5^c.

Tab. 3. Durch Hydrolyse von **10a-p** erhaltene Bis-[2-aryyl-vinyl]-äther **11a-h**^{a)}

-äther	Variante A	% Ausb.	Variante B	Schmp.	UV (Dioxan) λ_{max} [m μ]	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse C	H
Bis-[2-benzoyl-vinyl]- (11a)	65	90	90	157—158,5 ^{b)} Nadeln (Benzol)	260 298 (4.24) (4.57)	C ₁₈ H ₁₄ O ₃ (278.3)	Ber. 77.68 Gef. 77.64	5.07 4.98
Bis-[2-(<i>p</i> -toluoyl)-vinyl]- (11b)	52	93	93	165—166 ^{c)} Blättchen (Benzol)	301 (4.65)	C ₂₀ H ₁₈ O ₃ (306.4)	Ber. 78.41 Gef. 78.35	5.92 5.88
Bis-[2-(4-äthyl-benzoyl)-vinyl]- (11c)	55	90	90	135—136 ^{c)} Blättchen (Benzol)	302 (4.67)	C ₂₂ H ₂₂ O ₃ (334.4)	Ber. 79.01 Gef. 78.87	6.63 6.40
Bis-[2-(4-methoxy-benzoyl)-vinyl]- (11d)	64	86	86	157—158 ^{c)} Nadeln (Benzol)	226 312 (4.26) (4.76)	C ₂₀ H ₁₈ O ₅ (338.4)	Ber. 71.00 Gef. 70.86	5.36 5.31
Bis-[2-(4-fluor-benzoyl)-vinyl]- (11e)	84	96	96	181—182,5 ^{c)} Nadeln (Dioxan)	263 299 (4.22) (4.60)	C ₁₈ H ₁₂ F ₂ O ₃ (314.3)	Ber. 68.79 Gef. 68.62	3.85 3.60
Bis-[2-(4-chlor-benzoyl)-vinyl]- (11f)	84	92	92	183—184 ^{c)} Nadeln (Dioxan)	270* 304 (4.35) (4.63)	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ O ₃ (347.2)	Ber. 62.27 Gef. 62.41	3.48 3.44
Bis-[2-(4-brom-benzoyl)-vinyl]- (11g)	87	91	91	186—187 ^{c)} Nadeln (Dioxan)	271* 305 (4.39) (4.66)	C ₁₈ H ₁₂ Br ₂ O ₃ (436.1)	Ber. 49.57 Gef. 49.73	2.77 2.52
Bis-[2-(4-iod-benzoyl)-vinyl]- (11h)	90	94	94	198—199,5 ^{c)} Nadeln (Dioxan)	309 (4.74)	C ₁₈ H ₁₂ I ₂ O ₃ (530.1)	Ber. 40.78 Gef. 40.90	2.28 2.09

a) ¹H-NMR- und IR-Daten s. Tab. 1.b) Lit.: 152—153¹⁰⁾, 153—156¹⁶⁾.

*) Schmelzstellen.

ω,ω'-Oxy-bis-[2-methylen-benzosuberone-(1)] (**17c**): Aus **16c** mit 78% Ausb. Farblose Nadeln (Dioxan) vom Schmp. 226–227°.

IR (CHCl₃): ν_{C=O} 1672/cm.

UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) 259 (4.15), 311 mμ (4.54).

C₂₄H₂₂O₃ (358.4) Ber. C 80.42 H 6.19 Gef. C 80.18 H 6.30

Unabhängige Synthese des Bis-[2-benzoyl-vinyl]-äthers (11a): Der nach 12stdg. Schütteln von 3.32 g (20 mMol) *β-Chlor-vinyl-phenyl-ke-ton* (**7**, R = C₆H₅) und 3.36 g (20 mMol) *Hydroxymethylen-acetophenon-Natriumsalz* (**9**, R = C₆H₅, M = Na)²⁵⁾ in 30 ccm absol. Äther resultierende Niederschlag wird abgesaugt, zuerst mit Äther, dann mit heißem Wasser gewaschen und i. Vak. über P₂O₅ getrocknet. Ausb. 2.84 g (51%) gelbliches Rohprodukt. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Benzol/Tierkohle farblose Nadeln vom Schmp. 157–158.5°; nach Misch-Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der aus **10a** und **10i** erhaltenen Verbindung (s. Tab. 3).

Umsetzung von 11a mit Anilin: 1.39 g (5 mMol) **11a** reagieren in 5 ccm Äthanol mit 0.93 g (10 mMol) *Anilin* exotherm zu 2.12 g (95%) *N-[2-Benzoyl-vinyl]-anilin*. Aus Äthanol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 138–139° (Lit.²⁵⁾; 140–141°); identisch mit einem nach l. c.^{16b)} erhaltenen Präparat.

²⁵⁾ L. Claisen und L. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. **20**, 2191 (1887).