

Theodor Severin und Hartmut Kullmer

Umsetzungen mit Nitroenaminen, VIII¹⁾

Einführung der Acetonylidengruppe in Ketone mit α -ständiger Methyl- oder Methylengruppe

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München

(Eingegangen am 15. Oktober 1970)

Ketonem mit α -ständiger Methyl- oder Methylengruppe lassen sich mit 2-Nitro-1-dimethylamino-propen-(1) und Alkoholat zu 2-*aci*-Nitro-propyliden-Derivaten umsetzen. Durch Umwandlung der *aci*-Nitrogruppe in eine Carbonylfunktion sind α,β -ungesättigte 1,4-Diketone zugänglich.

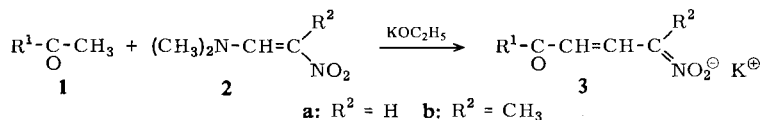
Reactions with Nitroenamines, VIII¹⁾

Introduction of the Acetoxyldene Group into Ketones Containing a Methyl or Methylene Group at the α -Position

Ketones containing a methyl or methylene group at the α -position react with 2-nitro-1-(dimethylamino)propene and alcoholate to give 2-*aci*-nitropropylidene derivatives. Conversion of the *aci*-nitro group into a carbonyl group leads to the formation of α,β -unsaturated 1,4-diketones.

Im folgenden beschreiben wir eine Methode zur Einführung der Acetonylidengruppe in Ketone mit α -ständiger Methyl- oder Methylengruppe. Dabei wird zunächst das betreffende Keton mit 2-Nitro-1-dimethylamino-propen-(1) (**2b**) zum *aci*-Nitro-propyliden-Derivat (**3b**) umgesetzt. Die Umwandlung der *aci*-Nitrogruppe in eine Carbonylfunktion gelingt in einem oder mehreren Reaktionsschritten.

Schon früher haben wir Umsetzungen von Ketonen (und anderen CH-aciden Verbindungen) mit 2-Nitro-1-dimethylamino-äthylen (**2a**) zu *aci*-Nitro-äthyliden-Derivaten (**3a**) beschrieben²⁾.



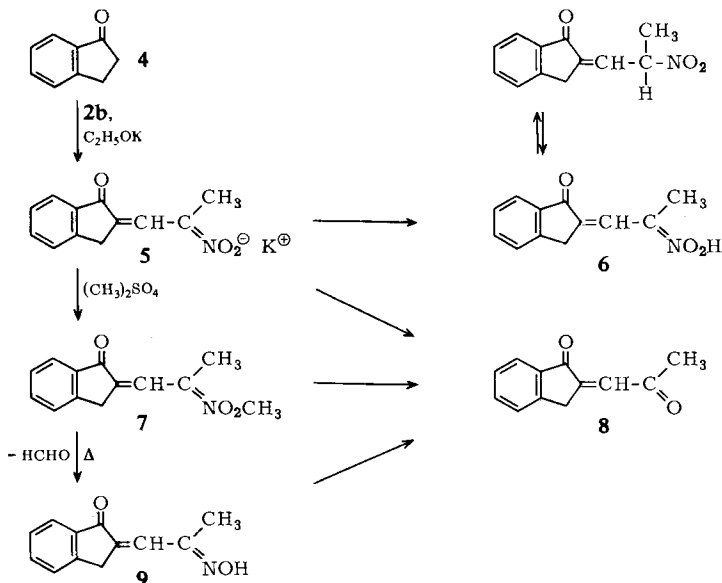
Die Übertragung dieser Reaktion auf das 2-Nitro-1-dimethylamino-propen-(1) (**2b**) bereitete erwartungsgemäß keine Schwierigkeiten. Verschiedene Methoden zur Um-

¹⁾ VII. Mitteil.: Th. Severin, D. Scheel und P. Adhikary, Chem. Ber. 102, 2966 (1969).

²⁾ Th. Severin, P. Adhikary und I. Schnabel, Chem. Ber. 102, 1325 (1969), und vorhergehende Mitteil.

wandlung von Nitro- bzw. *aci*-Nitro- in Ketogruppen sind bereits bekannt³⁾. In Verbindungen des Typs **3** ist jedoch die *aci*-Nitrogruppe durch die bereits vorhandene Carbonylgruppe stabilisiert, so daß die für die Umsetzung einfacher aliphatischer Nitroverbindungen erprobten Bedingungen nicht unverändert übernommen werden können.

Erhitzt man äquimolare Mengen Indanon (**4**) und **2b** mit Kaliumäthylat in Äthanol einige Minuten zum Sieden, so kristallisiert in 80proz. Ausbeute das Kalium-Salz des 2-[2-*aci*-Nitro-propyliden]-indanons-(1) (**5**). Das Salz **5** wird in wäßriger Lösung durch Dimethylsulfat zur *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindung (**7**) methyliert. In siedendem Äthanol geht **7** unter Abspaltung von Formaldehyd in das Oxim **9** über. Einfache aliphatische *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindungen unterliegen einer derartigen Spaltung in Formaldehyd und Oxim bereits bei Raumtemperatur⁴⁾. Das Oxim **9** wird durch verdünnte Salzsäure und Formaldehyd zum Diketon **8** hydrolysiert⁵⁾.



Salze aliphatischer Nitroverbindungen lassen sich mit Peroxodisulfaten zu Ketonen bzw. Aldehyden oxydieren^{3a)}. Wir erhielten aus dem Salz **5** so in 56proz. Ausbeute das Diketon **8**. Auch die Hydrolyse von *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindungen zu Aldehyden wurde beschrieben⁶⁾. Aus **7** läßt sich durch Einwirkung von verd. Schwefel-

3) 3a) A. H. Pagano und H. Shechter, J. org. Chemistry **35**, 295 (1970); 3b) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 7/1, S. 272, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.

4) N. Kornblum und R. A. Brown, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2681 (1964).

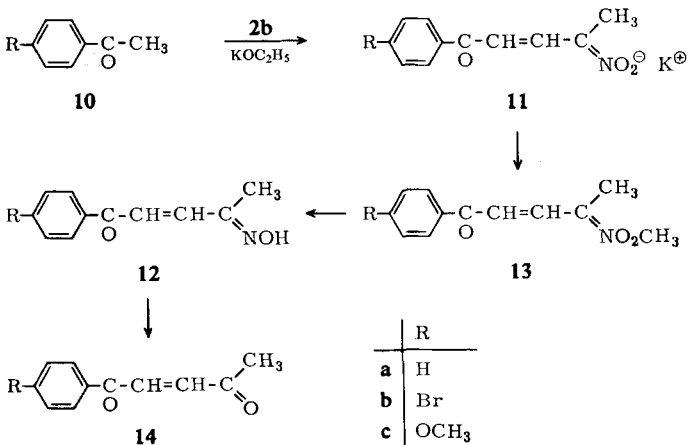
5) Von allen hier dargestellten Verbindungen wurden, soweit es für die Strukturzuordnung von Interesse war, IR- bzw. NMR-Spektren angefertigt. Entsprechende Angaben finden sich im Versuchsteil.

6) N. Kornblum und R. A. Brown, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1742 (1965).

säure bei 20° das Keton **8** in 52proz. Ausbeute darstellen. Die zur Synthese von Carbo-nylverbindungen gelegentlich benutzte *Nef*-Reaktion^{3b)} brachte bei der Verbindung **5** nur geringen Erfolg. Aus **5** erhält man mit Säuren bei 20° die stabile Verbindung **6**. Bei höherer Temperatur bildet sich das Diketon **8** nur neben einer Reihe weiterer Produkte, von denen es schwierig abzutrennen ist.

Von den verschiedenen Methoden zur Darstellung von **8** bringen die Hydrolyse von **7** und **9**, sowie die Oxydation von **5** die besten Ausbeuten. Der Weg über das Oxim erfordert zwar die meisten Schritte, jedoch sind die einzelnen Reaktionen einfach auszuführen und verlaufen unter schonenden Bedingungen. Wir haben daher bei der Umsetzung weiterer Ketone vorwiegend diesen Weg gewählt.

Wie das Indanon konnte eine Reihe von Methyl-aryl-ketonen umgesetzt werden. Die im Formelschema angegebenen Verbindungen wurden alle in guter oder befriedigender Ausbeute erhalten.

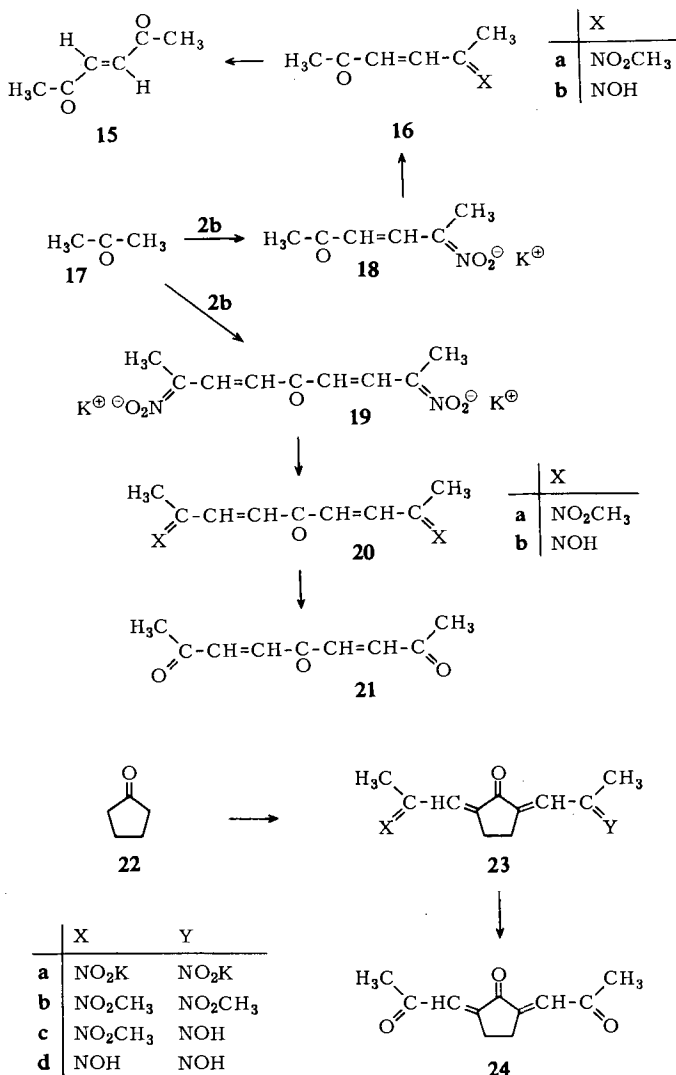


Aus Aceton und **2b** wird je nach Molverhältnis der reagierenden Komponenten das Salz des 5-*aci*-Nitro-hexen-(3)-ons-(2) (**18**) oder das Salz der Bis-*aci*-nitro-Verbindung **19** erhalten. Aus **18** läßt sich über die *O*-Methyl-*aci*-nitro-Verbindung **16a** und das Oxim **16b** das in der Literatur bereits beschriebene⁷⁾ *trans*-Hexen-(3)-dion-(2.5) (**15**) darstellen. In 40proz. Ausbeute ist aus **19** mit Dimethylsulfat die Bis-*O*-methyl-*aci*-nitro-Verbindung **20a** erhältlich. Die Verkochung zum Oxim **20b** und weitere Hydrolyse zum Nonadien-(3.6)-trion-(2.5.8) (**21**) bereitet keine Schwierigkeiten.

Analog konnte Cyclopentanon (**22**) zum Triketon **24** umgesetzt werden. Bei der Methylierung von **23a** mit Dimethylsulfat bei 20° wird neben **23b** auch das Monoxim **23c** erhalten.

Von den synthetisierten Di- und Triketonen wurde nur **15** bisher in der Literatur beschrieben.

⁷⁾ R. Riemschneider und P. Claus, Mh. Chem. 93, 844 (1962).



Beschreibung der Versuche

2-Nitro-1-dimethylamino-propen-(1) (**2b**): Abweichend von einer früher gegebenen Vorschrift⁸⁾ gibt man zu einer 60–70° heißen Lösung von 10 g Natrium in 500 ccm Äthanol 90 g Dimethylformamid-Dimethylsulfat-Komplex⁹⁾ und 47.5 g Nitroäthan. Man schüttelt 5 Min. durch, bis sich das Gemisch orangerot gefärbt hat, und dampft i. Vak. ein. Den festen, gelben Rückstand extrahiert man mit Methylenchlorid und dampft den Extrakt i. Vak. ein. Man erhitzt dabei am Ende bis auf etwa 60°. Der Rückstand kristallisiert dann im Kühlschrank. Aus Äthanol gelbe Kristalle, Schmp. 78°, Ausb. 20%.

⁸⁾ Th. Severin und B. Brück, Chem. Ber. **98**, 3847 (1965).

⁹⁾ H. Brederick, E. Effenberger und G. Simchen, Angew. Chem. **73**, 493 (1961).

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung von Ketonen mit 2-Nitro-1-dimethylamino-propen-(1) (2b): Eine Lösung von 10 mMol **2b** und 10 mMol des *Ketons* in 20 ccm Äthanol wird auf 60–70° erhitzt und mit einer ebenfalls heißen Lösung von 0.6 g *Kalium* in 10 ccm Äthanol versetzt; danach wird 3–5 Min. zum Sieden erhitzt, wobei sich ein dicker Niederschlag bildet. Man läßt noch 10–15 Min. heiß stehen, kühlt dann auf 0° und versetzt mit 75 ccm Äther. Das abgesaugte Produkt wird mit Äther gewaschen. Von dieser Vorschrift abweichende Lösungsmittelmengen werden bei den einzelnen Verbindungen angegeben.

2-[2-aci-Nitro-propyliden]-indanon-(1), Kalium-Salz (5): Orangefarbene Kristalle, Ausb. 80%.

IR (KBr): 1665 (CO), 1560/cm ($=\text{NO}_2^\ominus$).

4-aci-Nitro-1-phenyl-penten-(2)-on-(1), Kalium-Salz (11a): Lösungsmittelmenge insgesamt 15 ccm Äthanol. Orangefarbene Kristalle, Ausb. 67%.

IR (KBr): 1630 (CO), 1550/cm ($=\text{NO}_2^\ominus$).

4-aci-Nitro-1-[4-brom-phenyl]-penten-(2)-on-(1), Kalium-Salz (11b): Lösungsmittelmenge insgesamt 40 ccm Äthanol. Orangefarbene Kristalle, Ausb. 60%.

IR (KBr): 1630 (CO), 1540/cm ($=\text{NO}_2^\ominus$).

4-aci-Nitro-1-[4-methoxy-phenyl]-penten-(2)-on-(1), Kalium-Salz (11c): Lösungsmittelmenge insgesamt 20 ccm Äthanol. Orangefarbene Kristalle, Ausb. 61%.

IR (KBr): 1630 (CO), 1550/cm ($=\text{NO}_2^\ominus$).

5-aci-Nitro-hexen-(3)-on-(2), Kalium-Salz (18): Eine Lösung von 10 mMol **2b** und 10 mMol *Aceton* in 10 ccm Äthanol wird auf 60–70° erhitzt, mit einer ebenfalls heißen Lösung von 0.6 g *Kalium* in 10 ccm Äthanol versetzt und 5 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen und versetzt unter Eiskühlung langsam mit 20 ccm Äther. Das abgesaugte Produkt wird mit Äther gewaschen. Nach dem NMR-Spektrum ist das so erhaltene Produkt mit **19** und dem Kalium-Salz des *2-aci-Nitro-propionaldehyds* etwa im Verhältnis 9 : 2 : 1 verunreinigt. Dunkelrote Kristalle, Ausb. 48% (nach Abzug der Verunreinigungen).

NMR (D_2O)¹⁰⁾: s τ 7.93 (3H), s 7.63 (3H), d 3.83 (1H) ($J = 8.0$ Hz) und 1.97 (1H).

2.8-Bis-aci-nitro-nonadien-(3.6)-on-(5), Dikalium-Salz (19): Eine Lösung von 20 mMol **2b** und 10 mMol *Aceton* in 10 ccm Äthanol wird auf 60–70° erhitzt, mit einer ebenfalls heißen Lösung von 1.2 g *Kalium* in 15 ccm Äthanol versetzt und 5 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0° wird abgesaugt und mit wenig Äthanol gewaschen. Man kann aus Äthanol/Wasser (8 : 2) umkristallisieren. Dunkelrote Kristalle, Ausb. 82%.

NMR (D_2O)¹⁰⁾: s τ 7.90 (6H), d 3.47 (2H) ($J = 8.0$ Hz), d 1.93 (2H).

1.3-Bis-[2-aci-nitro-propyliden]-cyclopentanon-(2), Dikalium-Salz (23a): 20 mMol **2b** und 10 mMol *Cyclopentanon* werden in 10 ccm Äthanol heiß gelöst, mit einer heißen Lösung von 1.2 g *Kalium* in 15 ccm Äthanol versetzt und nach der allgemeinen Vorschrift behandelt. Nach dem NMR-Spektrum ist das so erhaltene Rohprodukt mit dem Kalium-Salz des *2-aci-Nitro-propionaldehyds* etwa im Verhältnis 3 : 1 verunreinigt. Dunkelrote Kristalle, Ausb. ca. 60% (nach Abzug der Verunreinigung).

NMR (D_2O)¹⁰⁾: s τ 7.83 (6H), s 7.31 (4H), s 2.33 (2H).

Darstellung der O-Methyl-aci-nitro-Verbindungen aus den Salzen der aci-Nitro-Verbindungen: Eine Lösung von 1.0 g des *aci-Nitro-Salzes* in 30 ccm Wasser wird mit 2 g Natriumhydrogen-

¹⁰⁾ 3-Trimethylsilyl-propansulfonsäure, Natrium-Salz, als innerer Standard.

carbonat und 2.0 g *Dimethylsulfat* versetzt und bei Raumtemp. kräftig gerührt. Der in 4–6 Stdn. ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen. Durch erneute Zugabe von Natriumhydrogencarbonat und Dimethylsulfat zum Filtrat und weiteres Rühren kann die Ausbeute gesteigert werden. Falls kein fester Niederschlag entsteht, wird das Reaktionsprodukt frühestens 6 Stdn. nach Zugabe des Dimethylsulfats mit Methylenechlorid ausgeschüttelt. Zur Reinigung kann man mit Methylenechlorid über Al_2O_3 (Woelm, zur Trockensäulenchromatographie, Akt. III) filtrieren.

2-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-propyliden]-indanon-(1) (**7**): Aus Methanol gelbe Kristalle, Zers.-P. 182–196°, Ausb. 90%.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (231.2) Ber. C 67.52 H 5.66 N 6.05 Gef. C 67.25 H 5.76 N 5.99
IR (KBr): 1685 (CO), 1550/cm (NO_2CH_3).

4-[O-Methyl-aci-nitro]-1-phenyl-penten-(2)-on-(1) (**13a**): Aus Methanol gelbe Kristalle, Zers.-P. 104–106°, Ausb. 60%.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (219.2) Ber. C 65.74 H 5.98 N 6.39 Gef. C 65.45 H 6.01 N 6.34
IR (KBr): 1650 (CO), 1540/cm (NO_2CH_3).

4-[O-Methyl-aci-nitro]-1-[4-brom-phenyl]-penten-(2)-on-(1) (**13b**): 1.0 g **11b** wird in 50 ccm Wasser heiß gelöst, mit 15 ccm Dioxan und 1 g Natriumhydrogencarbonat versetzt und auf Raumtemp. abgekühlt, wobei das Salz nicht wieder ausfallen darf. Nach Zusatz von 1.0 g *Dimethylsulfat* wird 3 Stdn. kräftig gerührt, danach nochmals 1 g Natriumhydrogencarbonat und 1 g *Dimethylsulfat* zugesetzt und weitere 4 Stdn. gerührt. Aus Methanol gelbe Kristalle, Zers.-P. 109–120° Ausb. 68%.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrNO}_3$ (298.1) Ber. C 48.34 H 4.06 Br 26.80 N 4.70
Gef. C 48.25 H 4.26 Br 27.23 N 4.66

IR (KBr): 1645 (CO), 1550/cm (NO_2CH_3).

4-[O-Methyl-aci-nitro]-1-[4-methoxy-phenyl]-penten-(2)-on-(1) (**13c**): In 80 ccm Wasser. Aus Methanol gelbe Kristalle, Zers.-P. 93–106°, Ausb. 62%.

$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (249.3) Ber. C 62.46 H 6.06 N 5.62 Gef. C 62.43 H 6.12 N 5.49
IR (KBr): 1645 (CO), 1540/cm (NO_2CH_3).

5-[O-Methyl-aci-nitro]-hexen-(3)-on-(2) (**16a**): Gelbes Öl. Eine Destillation bei 50°/0.1 Torr ist äußerst verlustreich, da hierbei Umwandlung zum Oxim eintritt.

IR: 1670 (CO), 1545/cm (NO_2CH_3).

2.8-Bis-[O-methyl-aci-nitro]-nonadien-(3.6)-on-(5) (**20a**): Eine Lösung von 1.0 g **19** in 50 ccm Wasser wird nach Zusatz von 5 g Natriumhydrogencarbonat und 5.0 g *Dimethylsulfat* 6 Stdn. kräftig gerührt. Das Rohprodukt wird durch Chromatographie an Kieselgel (Woelm, zur Trockensäulenchromatographie) mit CCl_4 /Aceton (9:1) gereinigt. Zur Kristallisation löst man bei 40° in Äthanol und kühlt auf –15°. Gelbe Kristalle, Schmp. 95–97°, Ausb. 40%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_5$ (256.3) Ber. C 51.56 H 6.31 N 10.93 Gef. C 51.73 H 6.28 N 10.70
IR (KBr): 1660 (CO), 1550/cm (NO_2CH_3).

Methylierung von 23a: Analog der vorhergehenden Vorschrift erhält man etwa 0.5 g eines gelben, festen Rohproduktes, das durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel F_{254} (Schichtdicke 2 mm) mit Chloroform/Methanol (95:5) in folgende 3 Verbindungen aufgetrennt werden kann (Elution des Kieselgels mit Methanol/Methylenechlorid 1:1):

a) *1,3-Bis-[2-(O-methyl-aci-nitro)-propyliden]-cyclopentanon-(2)* (**23b**): Schnell wandernde Zone. Aus Methanol durch Lösen bei Raumtemp. und Abkühlen auf -30° gelbe Kristalle, Zers.-P. ca. 110° , Ausb. 10% (bez. auf reines Salz **23a**). Diese und die folgende Verbindung wurden nicht vollkommen frei von SiO_2 erhalten.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ (282.3) Ber. C 55.31 H 6.43 N 9.92 Gef. C 54.67 H 6.51 N 9.70

IR (KBr): 1670 (CO), 1530/cm (NO_2CH_3).

b) *1-[2-(O-Methyl-aci-nitro)-propyliden]-3-[2-oximino-propyliden]-cyclopentanon-(2)* (**23c**): Aus Methanol gelbe Kristalle, Zers.-P. $173-178^{\circ}$, Ausb. 18% (bez. auf reines Salz **23a**).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ (252.3) Ber. C 57.13 H 6.39 N 11.10 Gef. C 56.15 H 6.65 N 10.89

IR (KBr): 3300 (OH), 1670 (CO), 1530/cm (NO_2CH_3).

c) Verbindung **23d** wird weiter unten näher beschrieben. Ausb. 9% (bez. auf reines Salz **23a**).

Umsetzung der O-Methyl-aci-nitro-Verbindungen zu den entsprechenden Oximen: Nach 2stdg. Kochen in Äthanol oder Dioxan und Eindampfen fällt das Reaktionsprodukt meist kristallin an. Es kann durch Waschen mit Methylenchlorid gereinigt werden.

2-[2-Oximino-propyliden]-indanon-(1) (**9**): Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 201° , Ausb. 80%.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (201.2) Ber. C 71.62 H 5.51 N 6.69 Gef. C 71.30 H 5.45 N 6.82

4-Oximino-1-phenyl-penten-(2)-on-(1) (**12a**): Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 131° , Ausb. 60%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (189.2) Ber. C 69.83 H 5.86 N 7.40 Gef. C 69.52 H 5.95 N 7.27

4-Oximino-1-[4-brom-phenyl]-penten-(2)-on-(1) (**12b**): Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. $161-178^{\circ}$ (Zers.), Ausb. 77%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{BrNO}_2$ (268.1) Ber. C 49.28 H 3.76 Br 29.80 N 5.22

Gef. C 49.33 H 3.90 Br 30.10 N 5.17

4-Oximino-1-[4-methoxy-phenyl]-penten-(2)-on-(1) (**12c**): Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. 140° , Ausb. 80%.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$ (219.2) Ber. C 65.74 H 5.98 N 6.39 Gef. C 65.78 H 6.17 N 6.06

5-Oximino-hexen-(3)-on-(2) (**16b**): Aus $\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ (8:2) farblose Kristalle, Schmp. 111° , Ausb. 20%.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2$ (127.1) Ber. C 56.68 H 7.13 N 11.02 Gef. C 56.30 H 7.07 N 10.89

2,8-Bis-oximino-nonadien-(3,6)-on-(5) (**20b**): Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. $184-186^{\circ}$ (Zers.), Ausb. 43%.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (196.2) Ber. C 55.09 H 6.17 N 14.28 Gef. C 54.95 H 6.22 N 13.85

1,3-Bis-[2-oximino-propyliden]-cyclopentanon-(2) (**23d**): Man geht von dem bei der Methylierung anfallenden Rohprodukt aus. Aus Äthanol farblose Kristalle, Schmp. $190-192^{\circ}$ (Zers.). Ausb. 35%.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (222.2) Ber. C 59.45 H 6.35 N 12.61 Gef. C 59.45 H 6.47 N 12.13

Hydrolyse der Oxime: Eine Lösung von 1–2 g des betreffenden Oxims in 20 ccm Dioxan wird bei 0° erst mit 8 ccm 40proz. wäßr. *Formaldehyd* und dann tropfenweise mit 4 ccm konz. *Salzsäure* versetzt. Man läßt 1 Sde. bei Raumtemp. stehen, gießt in Eiswasser, extrahiert mit Methylenchlorid und dampft i. Vak. ein. Falls der Rückstand nicht durchkristallisiert, reinigt man durch Filtration mit CH_2Cl_2 über Al_2O_3 (Woelm, zur Trockensäulenchromatographie, Akt. III). Man kann auch bei 1 Torr destillieren.

2-[2-Oxo-propyliden]-indanon-(1) (**8**): Aus Äthanol hellgelbe Kristalle, Schmp. 99°, Ausb. 90%.

$C_{12}H_{10}O_2$ (186.2) Ber. C 77.40 H 5.41 Gef. C 77.10 H 5.44

IR (KBr): 1710 und 1680/cm (CO).

1-Phenyl-penten-(2)-dion-(1.4) (**14a**): Man kristallisiert um durch Lösen in CCl_4 bei etwa 40° und Abkühlen auf -15°. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 46°, Ausb. 85%.

$C_{11}H_{10}O_2$ (174.2) Ber. C 75.84 H 5.79 Gef. C 75.48 H 5.85

IR (KBr): 1660/cm (CO).

1-[4-Brom-phenyl]-penten-(2)-dion-(1.4) (**14b**): Aus CCl_4 hellgelbe Kristalle, Schmp. 75–78°, Ausb. 85%.

$C_{11}H_9BrO_2$ (253.1) Ber. C 52.20 H 3.58 Br 31.57 Gef. C 52.00 H 3.69 Br 30.35

IR (KBr): 1695 und 1665/cm (CO).

1-[4-Methoxy-phenyl]-penten-(2)-dion-(1.4) (**14c**): Aus CCl_4 hellgelbe Kristalle, Schmp. 66°, Ausb. 62%.

$C_{12}H_{12}O_3$ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.35 H 5.93

IR (KBr): 1675 und 1655/cm (CO).

trans-Hexen-(3)-dion-(2.5) (**15**): Aus Petroläther/Äthanol (9:1) farblose Kristalle, Schmp. 77–78° (l. c. 7): 78°, Ausb. 80%.

$C_6H_8O_2$ (112.0) Ber. C 64.34 H 7.20 Gef. C 64.20 H 7.25

IR (KBr): 1665/cm (CO).

NMR ($CDCl_3$)¹¹⁾: s τ 7.60 (6H), s 3.33 (2H).

Nonadien-(3.6)-trion-(2.5.8) (**21**): Man filtriert über Kieselgel (Woelm, zur Trockensäulen-chromatographie) mit CCl_4 /Aceton (9:1). Aus Petroläther/Äthanol (7:3) hellgelbe Kristalle, Schmp. 118–120°, Ausb. 50%.

$C_9H_{10}O_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.02 Gef. C 64.72 H 6.12

IR (KBr): 1690 und 1655/cm (CO).

NMR ($CDCl_3$)¹¹⁾: s τ 7.60 (6H), s 2.93 (4H).

1.3-Bis-[2-oxo-propyliden]-cyclopentanon-(2) (**24**): Reinigung wie vorstehend. Aus CCl_4 hellgelbe Kristalle, Schmp. 118°, Ausb. 55%.

$C_{11}H_{12}O_3$ (192.2) Ber. C 68.79 H 6.29 Gef. C 68.40 H 6.38

IR (KBr): 1670/cm (CO).

NMR ($CDCl_3$)¹¹⁾: s τ 7.63 (6H), s 6.87 (4H), s 3.10 (2H).

8 aus 5: Zu einer Lösung von 1.3 g **5** und 3 g Natriumhydrogencarbonat in 200 ccm Wasser gibt man 100 ccm Methylenchlorid und unter Rühren tropfenweise eine Lösung von 4.5 g *Ammoniumperoxodisulfat* in 60 ccm Wasser. Man rührt 2 Stdn., setzt dann nochmals tropfenweise eine Lösung von 2.25 g *Ammoniumperoxodisulfat* in 30 ccm Wasser sowie 1 ccm 1proz. wäßr. Silbernitrat zu und rührt weitere 2 Stdn. Die Methylenchlorid-Schicht wird dabei wiederholt erneuert (insgesamt 5 mal 100 ccm). Die vereinigten Methylenchlorid-Phasen werden mit $CaCl_2$ getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand bei 0.5 Torr sublimiert. Schmp. 99°, aus Äthanol. Ausb. 56%.

¹¹⁾ Tetramethylsilan als innerer Standard.

8 aus 7: 1–2 mMol **7** werden in 30.0 ccm Methanol durch kurzes Erwärmen gelöst und mit 3.6 ccm Wasser versetzt. Unter Rühren kühlt man auf 0° und versetzt dann tropfenweise mit 2.4 g konz. *Schwefelsäure*. Man läßt zunächst 1 Stde. unter Eiskühlung und dann 8 Stdn. bei Raumtemp. rühren, gießt dann in Eiswasser, extrahiert mit Methylenchlorid und dampft i. Vak. ein. Das Rohprodukt reinigt man durch Filtration mit CH₂Cl₂ über Al₂O₃ (Woelm, zur Trockensäulenchromatographie, Akt. III). Schmp. 99°, aus Äthanol. Ausb. 52%.

2-[2-Nitro-propyliden]-indanon-(1) (**6**): Eine Lösung von 1.0 g **5** und 0.5 g Kaliumacetat in 50 ccm Wasser wird unter Eiskühlung tropfenweise mit verd. *Essigsäure* angesäuert, wobei das Reaktionsprodukt ausfällt. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Äthanol um. Gelbe Kristalle, Schmp. 93°, Ausb. 78%.

C₁₂H₁₁NO₃ (217.2) Ber. C 66.35 H 5.10 N 6.44 Gef. C 66.20 H 5.14 N 6.41

[359/70]