

Bernd Eistert und Jürgen Grammel<sup>1)</sup>

Umsetzungen von vic. Tricarbonylverbindungen mit aliphatischen Diazo-  
verbindungen, V<sup>2)</sup>

## Umsetzungen offenkettiger Diaryltriketone

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 10. März 1971)

Die Triketone **2** liefern mit Diazomethan und -äthan Diaroyloxirane **7**, während mit Phenyl-, Pyridyl-(3)- und Pyridyl-(4)-diazomethan vorzugsweise Insertionsprodukte **8** entstehen. Letztere erweisen sich als Enole. Mit *o*-Phenylendiamin erhält man aus den Benzyl-Insertionsprodukten **8** jedoch die von der Ketoform abgeleiteten Chinoxaline **10**, während bei der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf die Picolyl-Insertionsprodukte **11** und **13** unter Spaltung des Moleküls neben den Picolinen die 3-Aryl-chinoxalinone **12** und die 2-Arylbenzimidazole **20** entstehen. Hierfür wird ein Reaktions-Schema vorgeschlagen.

### Reactions of Vicinal Tricarbonyl Compounds with Aliphatic Diazo Compounds, V<sup>2)</sup>

#### Reactions of Ring-open Diaryltriketones

Diazomethane and -ethane react with the triketones **2** to give the diaroyloxiranes **7**, whereas phenyl-, 3-pyridyl-, and 4-pyridyldiazomethanes give predominantly the insertion products **8**, which are enols. With *o*-phenylenediamine, however, quinoxalines **10** are obtained, derived from the keto form of the benzyl insertion products. Treatment of the picolyl insertion products **11** and **13** with *o*-phenylenediamine leads, via splitting off the picolines **17** and **19**, to the formation of the 3-arylquinoxalinones **12** and the 2-arylbenzimidazoles **20**, respectively. A mechanism for these reactions is proposed.

Zum Vergleich mit entsprechenden Umsetzungen koplanar-*cis.cis*-fixierter vic. Triketone, wie Trioxoindan<sup>3)</sup> oder 1.2.3-Trioxo-2.3-dihydro-phenalen<sup>4)</sup>, haben wir das Verhalten der offenkettigen Diaryltriketone **2a–c** gegen einige aliphatische Diazoverbindungen untersucht.

Die Triketone **2** wurden aus den entsprechenden 1.3-Diketonen einerseits über die 2.2-Dibromderivate<sup>5)</sup>, andererseits über die 2-Diazo-1.3-diketone und deren Umsetzung mit tert.-Butylhypochlorit<sup>6)</sup> hergestellt. Im Versuchsteil finden sich einige Verbesserungen der Synthesen und die Herstellung noch nicht bekannter Zwischenprodukte.

<sup>1)</sup> J. Grammel, aus der Diplomarbeit und der Dissertation, Univ. Saarbrücken 1969 und 1970.

<sup>2)</sup> IV. Mitteil.: B. Eistert und P. Donath, Chem. Ber. **103**, 993 (1970).

<sup>3)</sup> B. Eistert und Robert Müller, Chem. Ber. **92**, 2071 (1959).

<sup>4)</sup> B. Eistert, W. Eifler und O. Ganster, Chem. Ber. **102**, 1988 (1969).

<sup>5)</sup> C. F. H. Allen, R. D. Abell und I. B. Normington, Org. Syntheses Coll. Vol. I, **1918**, 205; L. A. Bigelow und R. S. Hanslick, ebenda Coll. Vol. II, **1950**, 244.

<sup>6)</sup> M. Regitz und H. G. Adolph, Liebigs Ann. Chem. **723**, 47 (1969).

Wie andere vic. Tricarbonylverbindungen bilden auch **2a** – **c** durch Anlagerung von Wasser oder Alkoholen an die mittlere CO-Gruppe reversibel Hydrate bzw. Halbacetale (**1**). Außer den Hydraten konnten das Methyl- und das Isopropyl-Halbacetal **1a** ( $R' = CH_3$  bzw.  $(CH_3)_2CH$ ) kristallin isoliert werden; Äthanol und Benzylalkohol lieferten ölige Produkte. Beim Stehenlassen des Ansatzes mit Benzylalkohol an der Luft entstanden Kristalle eines sauerstoffreicheren Produkts, vermutlich Benzyl-oxyl-benzoyloxy-benzoyl-methan, dessen Entstehung wir nicht näher untersuchten. Das IR-Spektrum des sauerstoffreicheren Produkts zeigt keine OH-Bande; die CO-Bande ist deutlich aufgespalten (1705 und 1735/cm, entsprechend einer Keto- und einer Ester-CO-Gruppe). Das NMR-Spektrum enthält außer dem Multipllett der aromatischen Protonen zwei Singulettts bei  $\delta$  6.20 und 5.17 (Flächenverhältnis 15 : 1 : 2). Die den CH- und CH<sub>2</sub>-Protonen entsprechenden Signale sind Singulettts; das bedeutet, daß sie nicht benachbart sind.

Kristallines Benzyl-Halbacetal **1a** ( $R' = C_6H_5CH_2$ ) entstand als Nebenprodukt einer anderen Umsetzung (s. S. 1945).

Bei der Einwirkung absolut-ätherischer Diazomethanlösung auf die ätherische Suspension des Triketons **2a** erfolgte sofort lebhaftes N<sub>2</sub>-Entwicklung, und man erhielt in hoher Ausbeute ein um CH<sub>2</sub> reicheres Produkt vom Schmp. 58 – 59°. Für dieses standen drei isomere Strukturen zur Diskussion: das Oxiran **7a**, das Insertionsprodukt **8a** (die aus den „Primäraddukten“ **3a** bzw. **4a** entstehen können) und das Dioxol **5a** (das nach einem früher<sup>7)</sup> besprochenen Chemismus gebildet werden könnte).

Schönberg und Mitarbb.<sup>8)</sup>, die erstmals **2a** mit Diazomethan umsetzten, erhielten ein Öl, das nach Umlösen ca. 20% Kristalle vom Schmp. 160° ergab, die bei langem Kochen mit konzentrierter Salzsäure und Luftzutritt **2a** zurücklieferten. Es gelang uns bisher nicht, dieses Produkt, das die Autoren als Dioxol **5a** ansprachen, zu reproduzieren und spektroskopisch zu untersuchen.

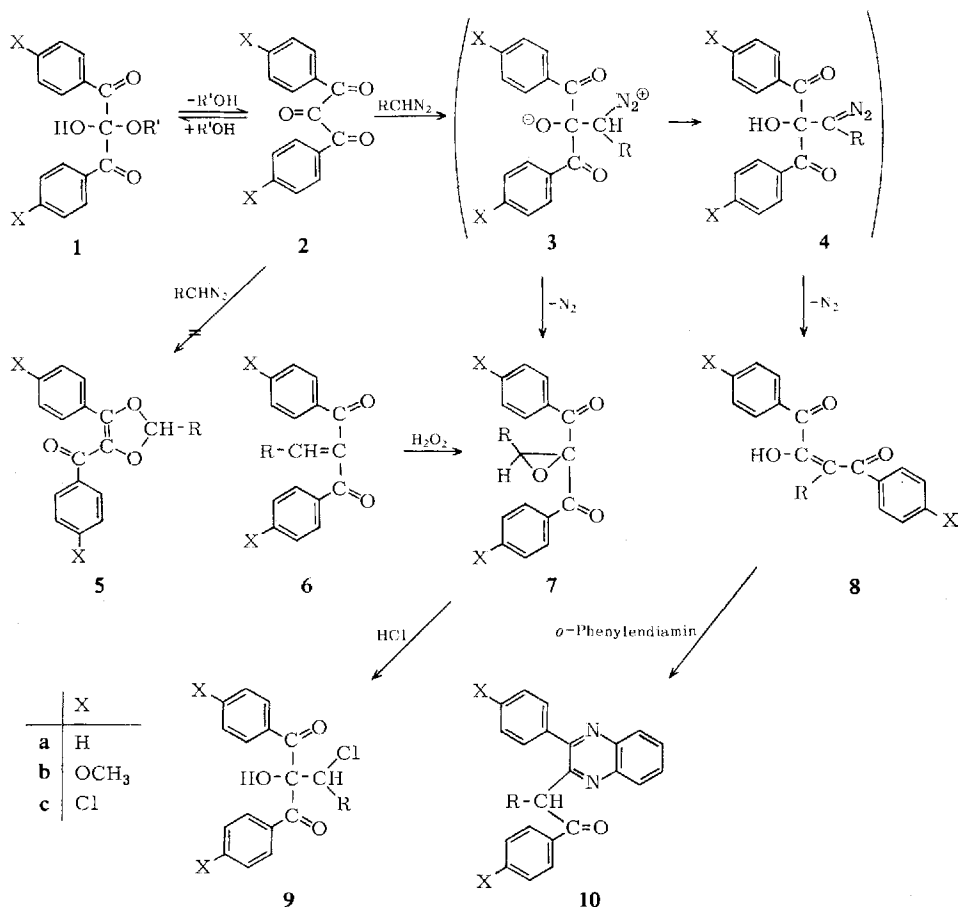
Die von uns aus den Triketonen **2a** – **c** mit Diazomethan in hohen Ausbeuten erhaltenen Produkte erwiesen sich als die Oxirane **7a** – **c** ( $R = H$ ). Analoge Produkte wurden, oft als Öle, mit Diazoäthan ( $R = CH_3$ ) erhalten. Das NMR-Spektrum des Oxirans **7a** ( $R = H$ ) zeigte bei  $\delta$  3.45 das Signal der CH<sub>2</sub>-Protonen, das von **7a** ( $R = CH_3$ ) ein CH-Signal bei  $\delta$  3.74 ( $J = 5$  Hz) und ein CH<sub>3</sub>-Signal bei  $\delta$  1.38 ( $J = 5$  Hz).

*Zusatz b. d. Korr. (6. Mai 1971):* Eine grobe Abschätzung der für **7a** und **5a** (jeweils  $R = H$ ) zu erwartenden Signale gestattet die Regel von J. N. Shoolery (s. H. Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 98, Springer-Verlag, Berlin 1965). Danach wäre für die Konstitution **7a** ( $R = H$ ) ein Signal bei ca.  $\delta$  3.8, für das isomere Dioxol **5a** ( $R = H$ ) bei ca.  $\delta$  5.7 zu erwarten. Die gefundenen Werte bestätigen die Formel **7a** ( $R = H$ ).

Die Epoxid-Struktur **7** wurde in allen Fällen durch die Umsetzung mit siedender methanolischer HCl-Lösung bestätigt, die die Chlorhydrine **9** ( $R = H$  bzw.  $CH_3$ ) gab.

<sup>7)</sup> A. Schönberg und G. Schütz, Chem. Ber. **95**, 2386 (1962); B. Eistert und L. Klein, ebenda **101**, 900 (1968), und zwar S. 902.

<sup>8)</sup> A. Schönberg, R. Moubasher und A. Moustafa, J. chem. Soc. [London] **1941**, 348.



Diese zeigten im IR-Spektrum eine scharfe OH-Bande (bei 3330/cm) und eine aufgespaltene CO-Bande (Schwerpunkt bei 1680/cm), also im gleichen Bereich wie die Hydrate bzw. Halbacetale **1**.

Mit Phenyldiazomethan, das durchweg langsamer reagierte, lieferte nur das 2 Chloratome enthaltende **2c** kleine Mengen Oxiran **7c** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Seine Konstitution wurde durch das NMR-Spektrum bestätigt (CH-Signal bei  $\delta$  4.77). Mit methanolischer HCl-Lösung entstand das Chlorhydrin **9c** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Außerdem gelang die authentische Synthese<sup>9)</sup> durch Epoxydierung<sup>10)</sup> von Benzyliden-bis-[4-chlor-benzoyl]-methan (**6c**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Hauptprodukt der Umsetzungen von Phenyldiazomethan mit den Triketonen **2** war jedoch jeweils das Insertionsprodukt **8**. Das IR-Spektrum von **8a** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) zeigte eine kräftige, relativ schmale OH-Bande (bei 3215/cm) und eine starke Benzoyl-CO-Bande (Schwerpunkt bei 1688/cm mit Andeutung einer Aufspaltung). Die OH-Gruppe

<sup>9)</sup> In Anlehnung an die Synthese des chlorfreien Produkts, E. F. Pratt und E. Werble, J. Amer. chem. Soc. **72**, 4638 (1950).

<sup>10)</sup> E. Weitz und A. Scheffer, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 2338 (1921).

in **8** ließ sich mit Acetanhydrid acetylieren und mit Diazomethan mehr oder weniger rasch methylieren. Im NMR-Spektrum des Enolmethyläthers von **8a** ( $R = C_6H_5$ ) erscheint bei  $\delta$  3.45 das Singulett der Methoxyl-Protonen.

Formal handelt es sich bei **8** um Mono-Enole von Tricarbonylverbindungen, doch gaben sie mit methanolischer  $FeCl_3$ -Lösung keine deutliche Farbreaktion. Kalottenmodelle zeigen, daß die OH-Gruppe mit keiner der CO-Gruppen wegen der starken Verknäuelung des Moleküls ein koplanares 5- oder 6-Ring-*cis-syn*-Chelat bilden kann, wie es die Voraussetzung für die  $FeCl_3$ -Farbreaktion ist. Dies bestätigen auch die oben besprochenen OH- und CO-Banden der IR-Spektren.

Mit *o*-Phenylendiamin entstanden aus den (enolischen) Insertionsprodukten **8** die von der Keto-Form abzuleitenden Chinoxaline **10**, die im NMR-Spektrum bei  $\delta$  3.60 das Signal des tertiären CH-Protons zeigen. Die Enolmethyläther von **8** bildeten mit *o*-Phenylendiamin unter den üblichen Bedingungen keine Chinoxaline **10**; andererseits reagierten letztere nicht mit Diazomethan.

Neben dem gelblichen, in feinen Nadeln kristallisierenden Insertionsprodukt **8a** ( $R = C_6H_5$ ) vom Schmp.  $192^\circ$  entstand bei der Umsetzung von **2a** mit Phenyl diazomethan ein farbloses, derbkristallines Produkt vom Schmp.  $118^\circ$ . Bei Verwendung absolut trockenen Triketons und weitgehend getrockneter Phenyl diazomethan-Lösung entstanden die beiden Produkte im Verhältnis 60:10, bei Zugabe einiger Tropfen Wasser im Verhältnis 15:30. Ferner entstanden nicht weiter untersuchte Öle. Das Produkt vom Schmp.  $118^\circ$  erwies sich als das Monobenzylacetal **1a** ( $R' = C_6H_5CH_2$ ), das durch Kochen von **2a** mit Benzylalkohol nicht erhältlich war (s. oben). Sein IR-Spektrum zeigt die freie OH-Gruppe bei 3340/cm und die Benzoyl-CO-Bande bei 1695/cm (mit Andeutung von Aufspaltung). Das NMR-Spektrum enthält Signale für aromatische, Methylen- und Hydroxyl-Protonen im erwarteten Intensitätsverhältnis 15:2:1. **1a** ( $R' = C_6H_5CH_2$ ) bildet sich vermutlich aus **2a** und „nascierendem“ Benzylalkohol (aus Phenyl diazomethan und Wasser).

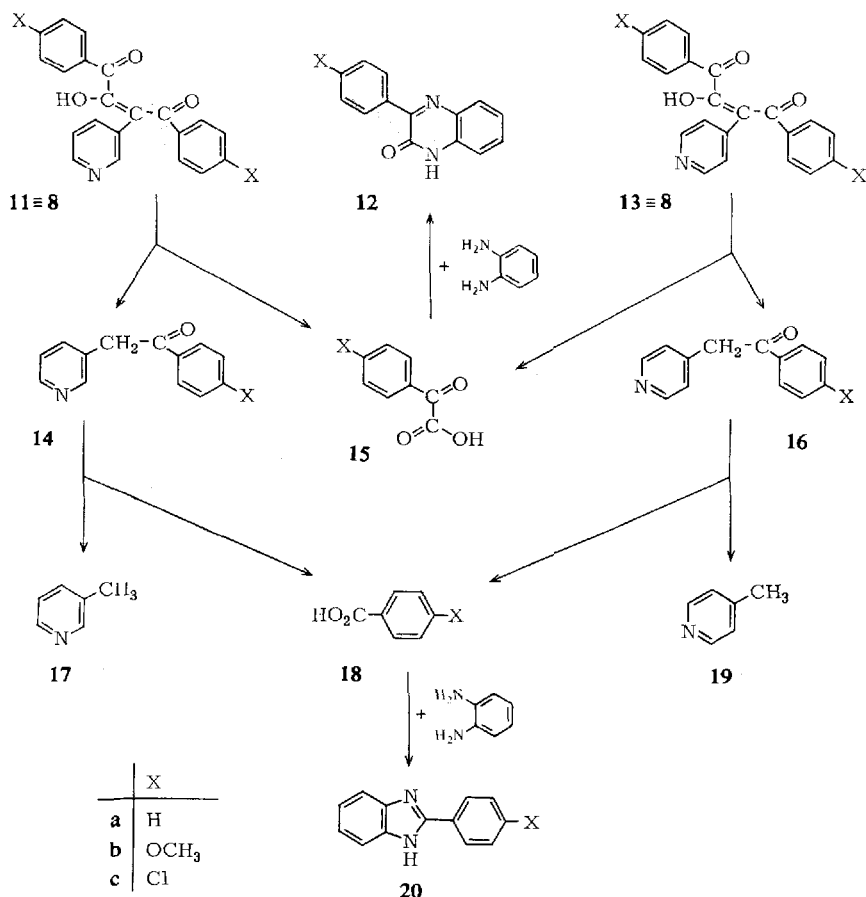
Wir haben auch Pyridyl-(3)- und Pyridyl-(4)-diazomethan<sup>11)</sup> auf die offenkettigen vic. Triketone **2a–c** einwirken lassen.

Pyridyl-(3)-diazomethan reagierte mit jedem dieser Triketone glatt und vollständig, wobei als Hauptprodukte die hochschmelzenden, schwer löslichen Insertionsprodukte **8a–c** und daneben geringere Mengen der Oxirane **7a–c** (jeweils  $R =$  Pyridyl-(3)) entstanden. Mit Pyridyl-(4)-diazomethan wurde bisher kein Oxiran, sondern nur in mäßiger Ausbeute das Insertionsprodukt **8a** ( $R =$  Pyridyl-(4)) erhalten.

Die aus den Triketonen **2** mit Pyridyl-(3)-diazomethan als Nebenprodukt entstandenen Oxirane **7** ( $R =$  Pyridyl-(3)) ähneln in Spektren und Reaktionen den mit anderen Diazoalkanen erhältlichen Oxirananen. Ebenso ähneln die Spektren der Insertionsprodukte, die wir nun zur besseren Übersicht mit **11a–c** und **13** beziffern wollen, weitgehend den Phenyl-Analogen **8a–c** ( $R = C_6H_5$ ).

**11b** lieferte mit Acetanhydrid das Acetylderivat und zeigte im IR-Spektrum (KBr) eine starke OH-Bande, die jedoch in mehrere Spitzen zwischen 2560 und 3370/cm aufgespalten war. Letzteres beruht offenbar auf starken, zwischenmolekularen

<sup>11)</sup> B. Eistert, W. Kurze und G. W. Müller, Liebigs Ann. Chem. **732**, 1 (1970).



OH...N-Brücken, wofür auch der hohe Schmelzpunkt spricht. Damit steht in Einklang, daß das aus **11a** und Methyljodid erhaltene Methojodid eine nur einmal aufgespaltene OH-Bande (Spitzen bei 3450 und 3140/cm) zeigt.

Die Umsetzung der Insertionsprodukte **11** und **13** durch Erwärmen mit *o*-Phenyldiamin in Essigsäure ergab unerwartete Befunde. Beim Verdünnen der Reaktionsgemische mit Wasser fielen kristalline Produkte aus, deren Analyse und Spektren nicht den erwarteten Chinoxalinen **10** (R = Pyridyl) entsprachen. Wegweisend für die Konstitution dieser Produkte war, daß aus dem Pyridin-(4)-Derivat **13a** das gleiche Produkt entstand wie aus dem isomeren Pyridin-(3)-Derivat **11a**. Dies ließ sich so erklären, daß beim Erwärmen mit *o*-Phenyldiamin in Essigsäure ein den jeweiligen Pyridin-Ring enthaltendes Bruchstück abgespalten wurde, wobei das zweite (pyridinfreie) Bruchstück mit *o*-Phenyldiamin reagierte. Tatsächlich erwiesen sich die oben erwähnten Produkte nach Analyse und Spektren als identisch mit dem bekannten<sup>12)</sup>

<sup>12)</sup> I. Buraczewski und L. Marchlewski, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 4009 (1901); Y. Ahmad, M. S. Habib und N. Bashir, Bull. chem. Soc. Japan **38**, 1654 (1965).

„3-Hydroxy-2-phenyl-chinoxalin“, das man nach heutiger Kenntnis als tautomeres Dihydrochinoxalinon (**12**) auffaßt. Es entsteht durch Umsetzen von *o*-Phenylendiamin mit der jeweiligen Benzoylameisensäure **15**. Als zweites Bruchstück mußten dann die entsprechenden Phenacylpyridine **14** bzw. **16**<sup>13)</sup> oder deren weitere Spaltprodukte in den essigsäuren Filtraten von **12** vorhanden sein. Tatsächlich entwickelte sich bei Zusatz von Natriumhydrogencarbonat Picolin-Geruch, während ein Niederschlag von 2-Phenyl-benzimidazol (**20**) ausfiel; es erwies sich als identisch mit dem aus der entsprechenden Benzoesäure **18** und *o*-Phenylendiamin hergestellten<sup>14)</sup> Produkt. Formal war also das als Zwischenprodukt angenommene Phenacylpyridin **14** bzw. **16** zur Benzoesäure **18** und dem Picolin **17** bzw. **19** gespalten worden. Wir haben die Verhältnisse noch nicht näher untersucht.

Die oben geschilderten Versuche lassen erkennen, daß das reaktive Verhalten offenkettiger vic. Triketone **2** gegen verschiedene Diazoalkane vom Verhalten *cis.cis*-fixierter cyclischer Analoger teilweise beachtlich abweicht.

Das stark gespannte *cis.cis*-fixierte Indantrion liefert mit allen untersuchten Diazoalkanen R—CHN<sub>2</sub> Insertionsprodukte, wobei unter Ringerweiterung spannungsfreie 2-Hydroxy-naphthochinone entstehen<sup>3)</sup>.

Das spannungsfreie, ebenfalls *cis.cis*-fixierte 1.2.3-Trioxo-2.3-dihydro-phenalen<sup>4)</sup> bildet mit Diazomethan an der mittleren CO-Gruppe Oxiran, mit den meisten anderen Diazoalkanen (CH<sub>3</sub>CHN<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHN<sub>2</sub> u. a.) aber Dioxole, wobei sich weder die Ringspannung noch die *cis.cis*-Fixierung ändert. Insertion unter Ringerweiterung erfolgt sekundär aus dem „aldolartigen“ Additionsprodukt des Diazoessigesters; das entstandene Siebenring-System bildet leicht in einer komplizierten Umlagerung das konjugierte Phenalen-System zurück<sup>4)</sup>.

Bei den offenkettigen vic. Triketonen, bei denen die *trans.trans*-Lage der drei Ketogruppen bevorzugt sein dürfte und weitgehend freie Drehbarkeit anzunehmen ist<sup>15)</sup>, erfolgt mit rasch reagierenden Diazoalkanen (CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CHN<sub>2</sub>) vorzugsweise Oxiran-Bildung, mit langsamer reagierenden (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHN<sub>2</sub> und Pyridyldiazomethanen) dagegen vorzugsweise Insertion; bei der Bildung von Dioxolen **5** würde die freie Drehbarkeit vermindert.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sachmittel, Herrn Prof. Dr. *W. Walisch* und seinen Mitarbeitern für die Ultramikroanalysen, Herrn Dr. *H.-G. Hahn* und Herrn *J. Müller* für die Aufnahme der Spektren und Herrn Dr. *P. Donath* für ergänzende Versuche.

<sup>13)</sup> 3-Phenacyl-pyridin (**14a**) entsteht umgekehrt durch Kondensieren von Benzoesäure-äthylester mit Picolin-(3): *A. D. Miller, C. Osuch, N. N. Goldberg* und *R. Levine*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 674 (1956).

<sup>14)</sup> *K. von Auwers* und *F. von Meyenberg*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **24**, 2386 (1891); *M. Rope, R. W. Isensee* und *L. Joseph*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1095 (1952); *W. Ried* und *P. Stahlhofen*, *Chem. Ber.* **90**, 815 (1957).

<sup>15)</sup> Vgl. auch die Befunde von *A. Schönberg* und *E. Singer* über die nicht-katalysierte aldolartige Addition CH-aktiver Verbindungen an die mittlere CO-Gruppe von vic. Triketonen, die nur bei *cis.cis*-Fixierung erfolgt und z. B. bei **2** ausbleibt; *Chem. Ber.* **103**, 3871 (1970); *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 4571.

## Beschreibung der Versuche

Die Analysen wurden nach *Walisch*<sup>16)</sup> ausgeführt, die IR- (KBr) und NMR-Spektren (CDCl<sub>3</sub>) mittels eines Beckman-IR-4- bzw. Varian-A-60-Geräts aufgenommen; die angegebenen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

Äther. *Diazomethan*- und *Diazoäthan*-Lösungen wurden aus den entsprechenden, aus Methanol umkristallisierten *N-Nitroso-N-alkyl-harnstoffen* und 40proz. *Kalilauge* in Äther hergestellt, über KOH-Pillen getrocknet und destilliert. Zur Bereitung äther. *Phenyldiazomethan*-Lösungen<sup>17)</sup> wurden jeweils 5.0 g *N-Nitroso-N-benzyl-N'-nitro-guanidin* mit 30 ccm 40proz. *Kalilauge* in 150 ccm Äther umgesetzt; die rote äther. Schicht wurde mit Wasser mehrmals gewaschen und dann über KOH-Pillen getrocknet. Sie enthielt ca. 0.016 Mol *Phenyldiazomethan*. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen muß sie frei von Alkali-Spuren sein.

*Pyridyl-(3)-* und *Pyridyl-(4)-diazomethan* wurden aus den *p-Toluolsulfonylhydrazonen* der entsprechenden *Pyridinaldehyde* durch Spaltung mit *Natriummethylat* in Äthanol bereitet<sup>11)</sup>. Auch hier muß man die mit Äther erhaltenen Lösungen sehr sorgfältig von Alkali-Spuren befreien.

## Ausgangsstoffe

Die als Ausgangsstoffe verwendeten *Chalkone*  $X-C_6H_4-CH=CH-CO-C_6H_4-X$  und deren *Dibromide* waren bekannt. Zur Umwandlung in die  $\beta$ -*Diketone*  $X-C_6H_4-CO-CH_2-CO-C_6H_4-X$  bewährte sich folgende Arbeitsweise: 0.5 Mol *Chalkondibromid* wurden in soviel Methanol suspendiert, daß der Kolbeninhalt noch eben rührbar war. Man ließ ohne Wärmezufuhr die Lösung von 1.05 g-Äquiv. *Natrium* in 230 ccm Methanol so rasch zufließen, daß schwacher Rückfluß erhalten blieb. Dabei löste sich das *Dibromid*, während *Natriumbromid* ausfiel. Man erhitzte unter weiterem Rühren 1 Stde. unter Rückfluß und ließ zur Hydrolyse von Enoläther durch den Kühler in das siedende Gemisch soviel konz. *Salzsäure* zutropfen, bis die Farbe nach Hellgelb umschlug, kochte noch 5 Min. und kühlte dann im Eisbad. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zur Entfernung des *Natriumbromids* sorgfältig mit Wasser gewaschen, dann getrocknet. Ausb. 86–95% (Zugabe von Wasser zu den ursprünglichen methanol. Lösungen lieferte klebrige Produkte, die sich nur schwer reinigen ließen). Die erhaltenen  $\beta$ -*Diketone* erwiesen sich als identisch mit durch Claisen-Kondensation hergestellten Produkten.

*Bromierung der 1,3-Diketone zu ihren 2,2-Dibromderivaten*: Zur Suspension von 0.1 Mol  $\beta$ -*Diketon* (aus Methanol umkristallisiert) in 200 ccm Tetrachlormethan ließ man unter Rühren die Lösung von 0.21 Mol *Brom* in 100 ccm Tetrachlormethan tropfen, wobei man den entstehenden Bromwasserstoff durch einen mittels einer Wasserstrahlpumpe erzeugten Luftstrom entfernte. Man rührte 6 Stdn., auch wenn keine merkliche HBr-Entwicklung mehr stattfand, und destillierte dann das Lösungsmittel und Bromreste ab. Das hinterbliebene rote Öl erstarrte meistens rasch beim Verreiben mit Methanol.

*Dibrom-dibenzoyl-methan*: Ausb. 80%, Schmp. 95° (übereinstimmend mit l. c.<sup>18)</sup>).

*Dibrom-bis-(4-methoxy-benzoyl)-methan*: Ausb. 42 g (95%); farblose grobe Prismen vom Schmp. 82–83° (Methanol).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (442.1) Ber. C 46.2 H 3.19 Br 36.1 Gef. C 46.2 H 3.16 Br 35.7

<sup>16)</sup> *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); *W. Walisch* und *O. Jaenicke*, Microchim. Acta [Wien] **1967**, 1147.

<sup>17)</sup> *Houben-Weyl-Müller*, Methoden der Organischen Chemie, Bd. X/4, S. 543, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

*Dibrom-bis-[4-chlor-benzoyl]-methan*: Ausb. 38 g (84%); farblose derbe Prismen, Schmp. 94–95° (Methanol).

$C_{15}H_8Br_2Cl_2O_2$  (451.0) Ber. C 39.9 H 1.79 Br 35.5 Cl 15.7  
Gef. C 39.7 H 1.71 Br 35.9 Cl 15.9

*Umwandlung der Dibromverbindungen in die vic. Triketone 2*: 0.1 Mol 2.2-Dibrom-1.3-diketon wurden in 100 ccm Eisessig unter Rühren mit 0.22 Moläquiv. geschmolzenem und feingepulvertem wasserfreiem Natriumacetat 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Aus der roten Lösung schied sich Natriumbromid ab, das nach Abkühlen abfiltriert und auf der Nutsche mit möglichst wenig Eisessig farblos gewaschen wurde. Die vereinigten Filtrate schieden (im Falle von **2b** und **2c**) nach einiger Zeit gelbe Kristalle des *Triketons* aus, während gleichzeitig Geruch von Acetanhydrid auftrat. Man filtrierte die Kristalle ab und wusch sie mit Petroläther. Im Falle des unsubstituierten *Triketons 2a* versetzte man die Essigsäurelösung in der Wärme mit heißem Wasser bis zur Trübung. Beim Abkühlen erhielt man das farblose *Hydrat 1a* ( $R' = H$ ), das man in üblicher Weise über Diphosphorpentoxid in das *Triketon 2a* überführte.

*1.2.3-Trioxo-1.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-propan (2b)*: Ausb. 22 g (74%); leuchtend gelbe grobe Nadeln, Schmp. 128–130° (Petroläther).

$C_{17}H_{14}O_5$  (298.3) Ber. C 68.4 H 4.73 Gef. C 68.3 H 4.66

*1.2.3-Trioxo-1.3-bis-[4-chlor-phenyl]-propan (2c)*: Ausb. 21 g (67%), leuchtend gelbe Nadeln, Schmp. 128–129° (Petroläther).

$C_{15}H_8Cl_2O_3$  (307.1) Ber. C 58.6 H 2.62 Cl 23.1 Gef. C 58.3 H 2.54 Cl 23.2

#### *Synthese der Diaryltriketone 2b, c über die Diaroyldiazomethane*

a) Zur Herstellung der *Diaroyldiazomethane* nach l. c.<sup>6)</sup> fügte man zur Lösung von 0.05 Mol  $\beta$ -Diketon in einem Gemisch aus 200 ccm Äther und 100 ccm Acetonitril 5.6 g Triäthylamin und ließ unter Rühren bei Raumtemp. die Lösung von 11 g *p*-Toluolsulfonsäureazid in 30 ccm Äther zutropfen. Nach 24 Stdn. entfernte man die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer, nahm den Rückstand in ca. 500 ccm Äther auf (wobei sich mitunter bereits kleine Mengen Diazoverbindung ausschieden, die man abfiltrierte) und schüttelte zur Entfernung der entstandenen *p*-Toluolsulfonsäure mit 200 ccm 8proz. *Kalllauge* aus. Man trocknete die Ätherschicht über Natriumsulfat und verdampfte den Äther. Das hinterbleibende gelbe Öl erstarrte beim Anreiben mit Methanol.

*Bis-[4-methoxy-benzoyl]-diazomethan*: Ausb. 12.6 g (81%), gelbe Nadeln vom Zers.-P. 105–106° (Methanol).

$C_{17}H_{14}N_2O_4$  (310.3) Ber. C 65.8 H 4.54 N 9.0 Gef. C 65.7 H 4.50 N 9.2

*Bis-[4-chlor-benzoyl]-diazomethan*: Ausb. 13.6 g (85%), feine gelbe Nadelchen vom Zers.-P. 114–115° (Methanol).

$C_{15}H_8Cl_2N_2O_2$  (319.2) Ber. C 56.4 H 2.52 Cl 22.2 N 8.8  
Gef. C 56.1 H 2.45 Cl 22.3 N 8.8

b) Zur Umwandlung in die *Triketone 2b, c* wurden jeweils 0.01 Mol obiger 2-Diazo-1.3-diketone in 50 ccm Acetonitril suspendiert und unter Eiskühlung und Rühren mit der Lösung von 0.11 Mol (1.2 g) *tert*-Butylhypochlorit in 5 ccm Acetonitril versetzt<sup>6)</sup>. Unter  $N_2$ -Entwicklung entstanden gelbe Lösungen. Bei Verwendung von *Bis-[4-chlor-benzoyl]-diazomethan*

<sup>18)</sup> R. de Neufville und H. von Pechmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 3378 (1890).



schied sich bereits jetzt ca. 1 g *Triketon 2c* aus; durch Eindampfen i. Vak. und Anreiben mit Äther/Petroläther wurde der Rest erhalten. Ausb. 2.0 g (67%) **2b** bzw. 2.4 g (77%) **2c**, die sich als identisch mit den aus den 2,2-Dibrom-1,3-diketonen erhaltenen Triketonen erwiesen.

*Halbacetale (1a) des Diphenyltriketons*: Beim Versuch, wasserfreies **2a** aus *Methanol* umzukristallisieren, erhielt man ein farbloses 1:1-Addukt **1a** ( $R' = \text{CH}_3$ ). Ein analoges Halbacetal **1a** ( $R' = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ) entstand mit *Propanol-(2)*, jeweils in fast quantitativer Ausbeute. Erwärmen i. Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  lieferte das *Triketon 2a* zurück.

*Methoxy-dibenzoyl-methanol (1a, R' = CH<sub>3</sub>, Monomethylacetal von 2a)*, Schmp. 96°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (270.3) Ber. C 71.1 H 5.22 Gef. C 70.8 H 5.20

*Isopropoxy-dibenzoyl-methanol (1a, R' = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, Monoisopropylacetal von 2a)*, Schmp. 93°.

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (298.3) Ber. C 72.5 H 6.08 Gef. C 72.1 H 5.99

Beim Kochen von **2a** mit *Äthanol* oder *Benzylalkohol* wurden bisher keine kristallinen Halbacetale erhalten. Im Falle des Benzylalkohols bildeten sich nach langem Stehenlassen an der Luft farblose Kristalle vom Schmp. 63° (aus Petroläther) in wechselnden Ausbb., deren Analyse dem noch nicht bekannten *Benzyl-oxy-benzoyloxy-benzoyl-methan* entspricht.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (346.4) Ber. C 76.3 H 5.24 Gef. C 76.5 H 5.30

Gewinnung kristallinen Monobenzylacetals **1a** ( $R' = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) siehe unten S. 1951.

### Umsetzungen der Triketone **2a—c** mit Diazomethan und -äthan

*Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer Suspension aus 100 ccm absol. Äther und 0.02 Mol wasserfreiem *Triketon 2*, ließ man unter Rühren und Eiskühlung durch ein Faltenfilter die mit KOH-Pillen getrocknete Lösung von ca. 0.06 Mol *Diazomethan* bzw. *Diazoäthan* (aus 10 g *N-Nitroso-N-alkyl-harnstoff*) in ca. 100 ccm Äther zufließen. Dabei entwickelte sich sofort lebhaft  $\text{N}_2$ . Man verschloß den Kolben mit einem locker aufgesetzten Korken und rührte im tauenden Eisbad ca. 36 Stdn., filtrierte die gelbe Lösung und dampfte sie bei ca. 40° i. Vak. ein. Die öligen Rückstände erstarrten mehr oder weniger rasch nach Anreiben mit *Methanol* und Eiskühlung.

*2,2-Dibenzoyl-oxiran (7a, R = H)*: Aus **2a** und *Diazomethan*. Ausb. ca. 4 g (ca. 80%, wechselnd) farblose Kristalle vom Schmp. 59° (*Methanol/Wasser*).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (252.3) Ber. C 76.1 H 4.79 Gef. C 76.0 H 4.84

*2,2-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-oxiran (7b, R = H)*: Aus **2b** und *Diazomethan*. Ausb. 4.7 g (75%) farblose rechteckige Prismen vom Schmp. 89—90° (*Methanol*).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (312.3) Ber. C 69.2 H 5.16 Gef. C 69.0 H 5.11

*2,2-Bis-[4-chlor-benzoyl]-oxiran (7c, R = H)*: Aus **2c** und *Diazomethan*. Ausb. 4.5 g (70%) farblose dicke Nadeln, Schmp. 100—101° (*Methanol*).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3$  (321.2) Ber. C 59.8 H 3.14 Cl 22.1 Gef. C 59.7 H 3.08 Cl 21.9

*3-Methyl-2,2-bis-[4-chlor-benzoyl]-oxiran (7c, R = CH<sub>3</sub>)*: Aus **2c** und *Diazoäthan*. Das Produkt zeigte nur geringe Kristallisationsneigung. Bei freiwilligem Eindunsten einer methanol. Lösung des öligen Reaktionsproduktes schieden sich schließlich wechselnde Mengen klebriger Kriställchen ab, die mit kleinen Mengen eiskalten *Methanols* von den klebrigen Anteilen befreit wurden. Ausb. 1.7 g (24%), Schmp. 118° (*Methanol*).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_3$  (335.2) Ber. C 60.9 H 3.62 Cl 21.2 Gef. C 61.0 H 3.58 Cl 21.3

Die aus **2a–c** mit *Diazoäthan* erhaltenen Öle wurden durch Säulenchromatographie an Kieselgel (1 g Öl/100 g Kieselgel, Fließmittel Chloroform/Methanol (98 : 2)) und Trocknen i. Vak. bei 60° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soweit gereinigt, daß sie befriedigende Analysenwerte ergaben; Ausb. schwankend.

*Zusatz b. d. Korr. (6. Mai 1971)*: Inzwischen wurde durch Dünnschichtchromatographie nachgewiesen, daß bei Verwendung reinen Triketons **2** und völligem Ausschluß von Alkali praktisch ausschließlich Oxirane **7** entstehen, die jedoch bisher keine Neigung zum Kristallisieren zeigten.

*3-Methyl-2.2-dibenzoyl-oxiran (7a, R = CH<sub>3</sub>)*:

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (266.3) Ber. C 76.7 H 5.30 Gef. C 76.6 H 5.66

*3-Methyl-2.2-bis-[4-methoxy-benzoyl]-oxiran (7b, R = CH<sub>3</sub>)*:

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (326.4) Ber. C 69.9 H 5.56 Gef. C 69.5 H 5.83

### Umsetzungen der Triketone **2a–c** mit Phenyl Diazomethan

*Allgemeine Arbeitsweise*: 0.02 Mol **2** wurden in 100 ccm absol. Äther suspendiert und bei Raumtemp. unter Rühren mit der sorgfältig gewaschenen und getrockneten Lösung von 0.045 Mol *Phenyl Diazomethan* (aus 15 g *N-Nitroso-N-benzyl-N''-nitro-guanidin*<sup>17)</sup> in ca. 200 ccm absol. Äther versetzt. Die an der N<sub>2</sub>-Entwicklung erkennbare Umsetzung erfolgte sehr langsam; nach ca. 50 Stdn. hatte sich die Farbe der entstandenen Lösung aufgehellt.

a) Ausgehend von **2a** zeigte die filtrierte Lösung im Dünnschichtchromatogramm (DC; auf Kieselgel GF 256, Schichtdicke 0.25 mm, Laufmittel Chloroform/Methanol (98 : 2)) zwei im UV-Licht erkennbare Flecke mit den R<sub>F</sub>-Werten 0.09 (intensiv leuchtend, Hauptprodukt) und 0.6. Einengen der filtrierten Lösung im Rotationsverdampfer ergab ein gelbes, klebriges Öl, das nach längerem Kochen mit Petroläther einen gelben Niederschlag ausschied. Ohne ihn abzufiltrieren, gab man die Suspension in die Hülse eines Soxhlet-Extraktors und erhitzte 24 Stdn. unter Rückfluß; die Hülse enthielt dann das in Petroläther unlösliche Hauptprodukt *3-Hydroxy-1.4-dioxo-1.2.4-triphenyl-buten-(2)* (**8a**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Ausb. ca. 4 g (60%) schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 192° (Eisessig).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (328.4) Ber. C 80.5 H 4.91 Gef. C 80.5 H 4.88

Beim Eindampfen des Petroläther-Filtrats erhielt man wechselnde Mengen eines mit Kristallen durchsetzten Öls, aus dem durch Umkristallisieren aus Petroläther/Kohle farblose Kristalle vom Schmp. 118° gewonnen wurden, die sich als das *Monobenzylacetal* (**1a**, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>, *Benzyl-oxo-dibenzoyl-methanol*) erwiesen. Ausb. ca. 1 g (ca. 10%).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (346.4) Ber. C 76.3 H 5.24 Gef. C 76.5 H 5.25

Bei Verwendung nicht absolut wasserfreier Ausgangsstoffe war die Ausb. an **8a** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) erheblich geringer, die an **1a** (R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>) höher.

b) Mit **2b** hatte sich nach 48 Stdn. aus der Ätherphase ein hellgelber Niederschlag von *3-Hydroxy-1.4-dioxo-2-phenyl-1.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2)* (**8b**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ausgeschieden. Ausb. 3.4 g (44%) grünlichgelbe Nadelchen vom Schmp. 168–169° (Methanol/Kohle).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub> (388.4) Ber. C 74.2 H 5.19 Gef. C 74.0 H 5.25

Aus dem Filtrat dieses Insertionsprodukts wurden insgesamt 1.9 g **2b** zurückgewonnen.

c) **2c** setzte sich erheblich rascher um. Nach Filtrieren und Einengen der gelben Lösung erhielt man eine klebrige Kristallmasse, die 24 Stdn. im Soxhlet mit Petroläther extrahiert wurde. In der Hülse verblieben 2.4 g (30%) *3-Hydroxy-1.4-dioxo-2-phenyl-1.4-bis-[4-chlorphenyl]-buten-(2)* (**8c**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Aus Eisessig gelbe Nadelchen vom Schmp. 222–223°.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (397.3) Ber. C 66.5 H 3.56 Cl 17.8 Gef. C 66.6 H 3.58 Cl 18.1

Die Petroläther-Lösung wurde eingeeengt und unter gelegentlichem Anreiben stehengelassen. Es schieden sich ca. 0.2 g (2%) *Oxiran 7c* ( $R = C_6H_5$ ) und aus dessen Mutterlauge noch ca. 0.9 g *4-Chlor-benzoessäure* aus. *3-Phenyl-2.2-bis-[4-chlor-benzoyl]-oxiran (7c)* bildet feine farblose Nadelchen vom Schmp. 156° (Petroläther).

$C_{22}H_{14}Cl_2O_3$  (397.3) Ber. C 66.5 H 3.56 Cl 17.8 Gef. C 66.2 H 3.50 Cl 17.9

Unabhängige Synthese s. S. 1953.

### Umsetzungen der Triketone 2a—c mit Pyridyldiazomethanen

*Allgemeine Arbeitsweise:* Zur Suspension von 0.016 Mol reinen, wasserfreien *Triketons 2* in 50 ccm absol. Äther gab man unter Rühren die aus 10 g *Pyridyl-(3)-aldehyd-p-toluolsulfonyl-hydraxon* hergestellte Lösung von ca. 0.02 Mol *Pyridyl-(3)-diazomethan*<sup>11)</sup> in ca. 300 ccm absol. Äther; rasch trat unter  $N_2$ -Entwicklung Lösung ein. Nach einiger Zeit schied die rote Lösung einen farblosen Niederschlag ab. Man rührte insgesamt ca. 48 Stdn., saugte den Niederschlag auf einer Glasfilternutsche ab und wusch mit etwas Äther (Filtrate s. unten).

*3-Hydroxy-1.4-dioxo-1.4-diphenyl-2-[pyridyl-(3)]-buten-(2) (8a, R = Pyridyl-(3)):* Ausb. 4.25 g (81%) farblose Kriställchen vom Zers.-P. 250—252° (Acetonitril); in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich.

$C_{21}H_{15}NO_3$  (329.4) Ber. C 76.6 H 4.60 N 4.3 Gef. C 76.7 H 4.59 N 4.0

*3-Hydroxy-1.4-dioxo-1.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-2-[pyridyl-(3)]-buten-(2) (8b, R = Pyridyl-(3)):* Ausb. 4.65 g (75%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 226—228° (Acetonitril).

$C_{23}H_{19}NO_5$  (389.4) Ber. C 70.9 H 4.93 N 3.6 Gef. C 70.9 H 4.84 N 3.4

*3-Hydroxy-1.4-dioxo-1.4-bis-[4-chlor-phenyl]-2-[pyridyl-(3)]-buten-(2) (8c, R = Pyridyl-(3)):* Ausb. 4.1 g (65%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 226° (Acetonitril).

$C_{21}H_{13}Cl_2NO_3$  (398.3) Ber. C 63.3 H 3.29 Cl 17.8 N 3.5  
Gef. C 63.1 H 3.18 Cl 17.6 N 3.6

Die jeweils anfallenden Filtrate enthielten die entsprechenden *Oxirane 7*. Um diese rein zu gewinnen, wurde bei 30° auf ca. 50 ccm eingeeengt und dann in offenen Schalen eingedunstet. Die roten halbfesten Rückstände lieferten beim Verreiben mit Methanol gelbliche Kristalle, die mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen wurden.

*2.2-Dibenzoyl-3-[pyridyl-(3)]-oxiran (7a, R = Pyridyl-(3)):* Ausb. 0.3 g (5.7%) farblose Prismen vom Schmp. 124° (aus Methanol).

$C_{21}H_{15}NO_3$  (329.4) Ber. C 76.5 H 4.60 N 4.3 Gef. C 76.4 H 4.48 N 4.3

*2.2-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-3-[pyridyl-(3)]-oxiran (7b, R = Pyridyl-(3)):* Ausb. 0.48 g (7.7%) schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 164° (Methanol).

$C_{23}H_{19}NO_5$  (389.4) Ber. C 70.9 H 4.93 N 3.6 Gef. C 70.8 H 4.93 N 3.1

*2.2-Bis-[4-chlor-benzoyl]-3-[pyridyl-(3)]-oxiran (7c, R = Pyridyl-(3)):* Ausb. 1.32 g (20.7%) farblose Prismen vom Schmp. 147—148° (Methanol).

$C_{21}H_{13}Cl_2NO_3$  (398.4) Ber. C 63.3 H 3.29 Cl 17.8 N 3.5  
Gef. C 63.1 H 3.16 Cl 17.5 N 3.4

*3-Hydroxy-1.4-dioxo-1.4-diphenyl-2-[pyridyl-(4)]-buten-(2) (8a, R = Pyridyl-(4)):* 2.38 g (0.01 Mol) **2a** wurden in absol. Äther mit der sorgfältig getrockneten, alkalifreien Lösung von 0.02 Mol *Pyridyl-(4)-diazomethan*<sup>11)</sup> versetzt. Erst nach ca. 30 Stdn. begannen sich

farblose Kriställchen aus der roten Lösung auszuscheiden, die man nach 4–5 Tagen abfiltrierte. Ausb. 0.2 g (6.1%), Schmp. 233–235° (Acetonitril).

$C_{21}H_{15}NO_3$  (329.4) Ber. C 76.5 H 4.60 N 4.3 Gef. C 76.3 H 4.56 N 4.3

Aus dem gelben Filtrat ließen sich außer *Benzoessäure* (2.2 g; 90%) keine weiteren definierten Produkte isolieren.

### Herstellung der Oxirane 7 auf anderem Wege

*Benzyliden-dibenzoyl-methane 6*: Zur Suspension von 0.63 Mol *Dibenzoylmethan* in 300 ccm absol. Benzol gab man 0.7 g (0.008 Mol) *Piperidin* und 1.8 g (0.012 Mol) *Capronsäure*, erhitzte zum Sieden, ließ binnen 30 Min. die Lösung von 0.63 Mol *Benzaldehyd* in 50 ccm Benzol zutropfen und kochte weitere 12 Std. am Wasserabscheider. Dabei schieden sich 1.2 ccm Wasser ab. Einengen der Lösung i. Vak. ergab ein rotes Öl, das man mit ca. 10 ccm Methanol aufnahm. Dabei schieden sich im Falle der Dichlorverbindung **6c** rasch bei Raumtemp., im Falle von **6a**, **b** binnen einiger Tage im Eisschrank, farblose Kristalle der betreffenden *Benzylidenverbindung* aus.

*Benzyliden-dibenzoyl-methan (6a, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: Ausb. 15.6 g (80%), aus Methanol Schmp. 86–87° (Lit.<sup>9</sup>): Schmp. 87°.

*Benzyliden-bis-[4-methoxy-benzoyl]-methan (6b, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: Ausb. 18.4 g (79%), Schmp. 129–130° (Methanol).

$C_{24}H_{20}O_4$  (372.4) Ber. C 77.4 H 5.41 Gef. C 77.3 H 5.49

*Benzyliden-bis-[4-chlor-benzoyl]-methan (6c, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: Ausb. 21.1 g (89%), Schmp. 147–148° (Methanol).

$C_{22}H_{14}Cl_2O_2$  (381.3) Ber. C 69.3 H 3.70 Cl 18.6 Gef. C 69.1 H 3.66 Cl 18.2

*Epoxydation der Benzylidenverbindungen 6 zu den Oxiranen 7*: 0.02 Mol **6** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), in 100 ccm Aceton suspendiert, wurden bei Raumtemp. unter Rühren mit einem Gemisch aus 5 ccm 30proz. *Wasserstoffperoxid* (ca. 0.04 Mol) und 5 ccm 2*n* *NaOH* versetzt. Die Lösung färbte sich vorübergehend unter merklicher Wärmeentwicklung gelblich. Man rührte über Nacht (im Falle der Dichlorverbindung **6c** mehrere Tage) und engte dann i. Vak. auf ca. 30 ccm ein. Dabei erhielt man einheitliche Kristalle der *Epoxide 7a*, **b**, während **6c** nur unvollständig epoxydiert worden war. Die Trennung wurde dadurch erleichtert, daß unumgesetztes **6c** in derben Kristallen an der Gefäßwand haftete, während die feinen Nadelchen von **7c** durch Aufwirbeln des Gemisches und Abdekantieren abgetrennt wurden.

*3-Phenyl-2.2-dibenzoyl-oxiran (7a, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: Ausb. 3.6 g (55%), Schmp. 132° (Methanol).

$C_{22}H_{16}O_3$  (328.4) Ber. C 80.5 H 4.91 Gef. C 80.2 H 4.93

*3-Phenyl-2.2-bis-[4-methoxy-benzoyl]-oxiran (7b, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: Ausb. 6.2 g (80%), Schmp. 130–131° (Methanol).

$C_{24}H_{20}O_5$  (388.4) Ber. C 74.2 H 5.19 Gef. C 73.8 H 5.13

*3-Phenyl-2.2-bis-[4-chlor-benzoyl]-oxiran (7c, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: Ausb. wechselnd (20–50%), Schmp. (Petroläther) und Misch-Schmp. mit aus **2c** und Phenyldiazomethan erhaltenem Produkt 156°.

*Umwandlung der Oxirane 7 in die Chlorhydrine 9*: In die siedende Lösung von 0.01 Mol des *Oxirans* in 100 ccm Methanol leitete man ca. 90 Min. einen mäßigen *HCl*-Strom, wobei die Lösung sich rot oder grün färbte. Man filtrierte heiß in eine offene Schale und ließ eindunsten. Aus dem dunklen Öl kristallisierten **9a**, **c** (R = H) und **9a** (R = CH<sub>3</sub>) direkt, während die aus den Oxiranen **7** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) erhaltenen Produkte erst nach längerer Zeit und häufigem Anreiben mit Äther/Methanol teilweise erstarrten.

2-Chlor-1,1-dibenzoyl-äthanol (**9a**, R = H): Ausb. 1.4 g (48%) farblose Kristalle vom Schmp. 117° (Methanol). Reaktionslösung grün.

$C_{16}H_{13}ClO_3$  (288.7) Ber. C 66.6 H 4.54 Cl 12.3 Gef. C 66.8 H 4.57 Cl 12.2

2-Chlor-1,1-bis-[4-methoxy-benzoyl]-äthanol (**9b**, R = H): Ausb. 0.95 g (27%) farblose Kristalle vom Schmp. 103–104° (Äther/Petroläther). Reaktionslösung rot.

$C_{18}H_{17}ClO_5$  (348.8) Ber. C 62.0 H 4.92 Cl 10.2 Gef. C 62.1 H 4.94 Cl 10.0

2-Chlor-1,1-bis-[4-chlor-benzoyl]-äthanol (**9c**, R = H): Ausb. 0.82 g (23%) farblose Kristalle vom Schmp. 133° (Methanol). Reaktionslösung grün.

$C_{16}H_{11}Cl_3O_3$  (357.6) Ber. C 53.7 H 3.10 Cl 29.7 Gef. C 53.6 H 3.08 Cl 30.1

2-Chlor-1,1-dibenzoyl-propanol-(1) (**9a**, R = CH<sub>3</sub>): Ausb. 0.81 g (27%) farblose Kristalle vom Schmp. 103° (Methanol/Wasser). Reaktionslösung rotbraun.

$C_{17}H_{15}ClO_3$  (302.8) Ber. C 67.5 H 4.99 Cl 11.7 Gef. C 67.7 H 4.95 Cl 11.7

2-Chlor-2-phenyl-1,1-dibenzoyl-äthanol (**9a**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Ausb. 1.2 g (33%) farblose Kristalle vom Schmp. 159° (Methanol). Reaktionslösung rot.

$C_{22}H_{17}ClO_3$  (364.8) Ber. C 72.4 H 4.69 Cl 9.7 Gef. C 72.3 H 4.61 Cl 10.0

### Umsetzungen der Insertionsprodukte 8

#### a) Mit Acetanhydrid

3-Acetoxy-1,4-dioxo-2-phenyl-1,4-bis-[4-chlor-phenyl]-buten-(2) (**8c-Acetat**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): 0.4 g **8c** wurden mit 10 ccm Acetanhydrid 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man zersetzte dann vorsichtig nicht umgesetztes Acetanhydrid mit Wasser, kühlte und extrahierte mit Äther, neutralisierte die Ätherschicht mit insgesamt 100 ccm 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wusch sie zweimal mit je 50 ccm Wasser. Nach Entfernen des Äthers hinterblieben gelbliche Kristalle, die getrocknet und aus Benzin F umkristallisiert wurden. Ausb. 0.34 g (77%) fast farblose Kriställchen vom Schmp. 172°.

IR (KBr): 1762/cm (Ester-CO).

$C_{24}H_{18}Cl_2O_4$  (441.4) Ber. C 65.3 H 4.10 Gef. C 65.1 H 3.99

3-Acetoxy-1,4-dioxo-1,4-bis-[4-methoxy-phenyl]-2-[pyridyl-(3)]-buten-(2) (**8b-Acetat**, R = Pyridyl-(3)): Wie vorstehend aus 0.39 g **8b** (R = Pyridyl-(3)). Ausb. 0.35 g (81%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 159° (Benzin F).

IR (KBr):  $\nu_{CO}$  1768/cm.

$C_{25}H_{21}NO_6$  (431.5) Ber. C 69.6 H 4.92 N 3.2 Gef. C 69.1 H 4.91 N 2.9

#### b) Mit Diazomethan zu den Enolmethyläthern

3-Methoxy-1,4-dioxo-1,2,4-triphenyl-buten-(2): Zur Suspension von 0.005 Mol. **8a** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in 50 ccm absol. Äther gab man unter Rühren und Eiskühlung die Lösung von 0.03 Mol Diazomethan (aus 5 g *N-Nitroso-N-methyl-harnstoff*) in 50 ccm Äther, wobei sich unter N<sub>2</sub>-Entwicklung alles löste. Beim Eindampfen i. Vak. hinterblieb ein gelbes Öl, das sich bei der DC als Gemisch eines Hauptprodukts mit einigen Nebenprodukten erwies und erst nach mehrtägigem Stehenlassen im Eisschrank und Anreiben mit Methanol teilweise erstarrte. Zweckmäßiger reinigte man es säulenchromatographisch (1 g Öl/100 g Kieselgel, Fließmittel Chloroform/Methanol/Aceton (95 : 2 : 3)). Ausb. 0.55 g (32%) hellgelbe Körnchen vom Schmp. 140–141° (Methanol).

$C_{23}H_{18}O_3$  (342.4) Ber. C 80.6 H 5.30 Gef. C 80.6 H 5.32

*3-Methoxy-1.4-dioxo-2-phenyl-1.4-bis-[4-methoxy-phenyl]-buten-(2)*: Die Umsetzung von **8b** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) mit *Diazomethan* verlief in äther. Medium nur sehr langsam. Man fügte daher 100 ccm Tetrahydrofuran und nochmals 0.03 Mol äther. Diazomethanolösung zu und dampfte erst nach weiteren 3 Tagen ein. Ausb. 0.72 g (36%), gelbe Nadelchen vom Schmp. 201–202° (Methanol).

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> (402.5) Ber. C 74.6 H 5.51 Gef. C 74.7 H 5.72

*3-Methoxy-1.4-dioxo-2-phenyl-1.4-bis-[4-chlor-phenyl]-buten-(2)*: Aus **8c** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) Ausb. 0.9 g (42%), grünlichgelbe Prismen vom Schmp. 146–147° (Methanol).

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (411.4) Ber. C 67.1 H 3.93 Cl 17.2 Gef. C 66.9 H 3.98 Cl 17.4

c) *Mit Methyljodid*: 1.0 g **8a** (R = Pyridyl-(3)) wurden in 100 ccm absol. Äther suspendiert und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei man im Laufe von 6 Stdn. durch den Kühler die äther. Lösung von 1.5 g *Methyljodid* zutropfen ließ. Nach dem Abkühlen fielen gelbe dünne Nadelchen. Ausb. 1.4 g (98%) *Methojodid von 8a* (R = Pyridyl-(3)), Schmp. 148–150° (Acetonitril).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>3</sub>JJ (471.3) Ber. C 56.1 H 3.85 N 3.0 Gef. C 56.2 H 3.75 N 3.2

d) *Mit o-Phenylendiamin*

*3-Phenyl-2-[α-phenyl-phenacyl]-chinoxalin (10a, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: 0.005 Mol umkristallisiertes **8a** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) wurden in 50 ccm *Eisessig* mit 0.6 g (0.0056 Mol) aus Methanol umkristallisiertem *o-Phenylendiamin* 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Die rote Lösung wurde filtriert und unter Rühren in 300 ccm Eiswasser gegossen. Der ausfallende gelbliche sehr feinkörnige Niederschlag wurde auf einer Glasfilternutsche abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Übergoß man das Produkt zum Umkristallisieren mit wenig eiskaltem Methanol, so wurde es sofort harzig und braun. Bei vorsichtigem Erwärmen entstand eine klare, gelbbraune Lösung, aus der beim Kühlen und Reiben nach einiger Zeit farblose Kristalle ausfielen. Ausb. 1.8 g (90%), Schmp. 138–140° (Methanol).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O (400.5) Ber. C 84.0 H 5.03 N 7.0 Gef. C 83.6 H 5.02 N 7.3

*3-[4-Methoxy-phenyl]-2-[α-phenyl-4-methoxy-phenacyl]-chinoxalin (10b, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: Entsprechend mit **8b** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), Ausb. 1.9 g (83%) farblose Kristalle vom Schmp. 123 bis 124° (Methanol).

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (460.6) Ber. C 78.3 H 5.25 N 6.1 Gef. C 78.4 H 5.20 N 5.8

*3-[4-Chlor-phenyl]-2-[α-phenyl-4-chlor-phenacyl]-chinoxalin (10c, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)*: Ausgehend von **8c** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), Ausb. 1.7 g (72%) farblose Kristalle vom Schmp. 110–112° (Methanol).

C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O (469.4) Ber. C 71.6 H 3.86 N 6.0 Gef. C 71.9 H 3.89 N 5.7

e) *Spaltprodukte aus 11 und 13 mit o-Phenylendiamin*

*2-Oxo-3-phenyl-1.2-dihydro-chinoxalin (12a)*: 0.005 Mol **11a** wurden in 50 ccm *Eisessig* mit 1.1 g (0.01 Mol) *o-Phenylendiamin* 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann goß man die rote Lösung in 300 ccm Wasser, wobei gelbliche Kristalle ausfielen. Ausb. 0.78 g (70%) sehr feine schwach gelbliche Nadelchen vom Schmp. 248–249° (Methanol) (Lit.<sup>12</sup>): Schmp. 247°. — Filtrat s. unten.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O (222.3) Ber. C 75.7 H 4.53 N 12.6 Gef. C 75.8 H 4.50 N 12.4

Aus dem isomeren Pyridyl-(4)-Derivat **13a** wurde das gleiche **12a** erhalten; Schmp. und Misch-Schmp. 248°. Die IR-Spektren stimmten überein.

*2-Oxo-3-[4-methoxy-phenyl]-1,2-dihydro-chinoxalin (12b)*: Analog aus **11b**; Ausb. 0.9 g (72 %) sehr dünne gelbe Nadelchen, Schmp. 275° (Acetonitril).

$C_{15}H_{12}N_2O_2$  (252.3) Ber. C 71.4 H 4.79 N 11.1 Gef. C 71.5 H 4.87 N 10.7

*2-Oxo-3-[4-chlor-phenyl]-1,2-dihydro-chinoxalin (12c)*: Analog aus **11c**; Ausb. 0.95 g (73 %) sehr dünne, gelbe Nadelchen vom Schmp. 284° (Lit.<sup>12</sup>): Schmp. 292°, aus Methanol).

$C_{14}H_9ClN_2O$  (256.6) Ber. C 65.5 H 3.53 Cl 13.8 N 10.9  
Gef. C 65.5 H 3.45 Cl 14.2 N 11.0

*2-Phenyl-benzimidazol (20a)*: Das nach Absaugen von **12a** verbliebene wäßrig-essigsaurer Filtrat wurde unter Rühren und Eiskühlung mit festem *Natriumhydrogencarbonat* neutralisiert. Die Farbe der Lösung schlug von Rot nach Gelb um; es setzte sich ein bräunlicher Schaum ab, während Geruch nach *Picolin* auftrat. Man schüttelte mit Äther aus, wusch mit Wasser, trocknete und engte i.Vak. ein. Das hinterbleibende rötliche Öl erstarrte beim Anreiben. Ausb. 0.45 g (46 %) farblose Kristalle vom Schmp. 294° (Diisopropyläther) (Lit.<sup>12</sup>): Schmp. 294°).

In analoger Weise wurden aus den Filtraten von **12b, c** *2-[4-Methoxy-phenyl]-benzimidazol (20b)* vom Schmp. 228° (Lit.<sup>14</sup>): 228°) und *2-[4-Chlor-phenyl]-benzimidazol (20c)* vom Schmp. 303° (Lit.<sup>14</sup>): 303°) erhalten. Die IR-Spektren stimmten mit denen der authentischen Präparate überein.

[83/71]