

Bernd Eistert, Inge Mussler¹⁾, Hans-Klaus Witzmann²⁾ und Otto Ganster³⁾

Reaktionen von Diazoalkanen mit α -Diketonen und Chinonen, XIX⁴⁾

Versuche mit 3.3-Diphenyl-indandion-(1.2)

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

(Eingegangen am 27. August 1971)

3.3-Diphenyl-indandion-(1.2) (**1**) addiert in aprotischem Medium Diazomethan zum „Diazoaldol“ **2**, das sich mit Tetrabrom-*o*-benzochinon zu **3** abfangen läßt. Im protischen Medium entsteht aus **2** das ringerweiterte Enol **7**. In protischem Medium (Methanol) bildet **1** mit Diazomethan unter Aufnahme von 2 CH₂-Gruppen den Enoläther **6** und das ringerweiterte Keto-epoxid **5**, mitunter auch Epoxid **4**. Mit Diazoäthan entsteht aus **1** der Enoläther **12**, der sich mit HJ zu **13** hydrolysieren läßt; dieses erleidet Japp-Klingemann-Spaltung, vermutlich zu **16**. Die durch Diäthylamin katalysierte Addition von Diazoessigester an **1** liefert das kristalline Diazoaldol **17**, das in protischem Medium Ringerweiterung zum β -Diketon- α -carbonsäureester **18** erleidet. Die daraus durch alkalische Verseifung erhaltene Carbon-säure **19** verliert in wäßrig-saurem Medium CO₂, wobei ein Dihydrat des Enols **20** entsteht.

Reactions of Quinones and α -Dicarbonyl Compounds with Diazoalkanes, XIX⁴⁾

Experiments with 3.3-Diphenylindane-1.2-dione

3.3-Diphenylindane-1.2-dione in an aprotic medium adds diazomethane to form the „diazoaldol“ **2**, which could be trapped by treatment with tetrabromo-*o*-benzoquinone to give the dioxole **3**. In a protic medium **2** affords the ring-enlarged enol **7**. In a protic solvent (methanol) **1** reacts with diazomethane to yield the enol ether **6** and the keto epoxide **5** and sometimes small amounts of **4**. The reaction of **1** with diazoethane affords the enol ether **12**, which is hydrolyzed to **13**. This undergoes Japp-Klingemann splitting, presumably to form **16**. The diethylamine catalyzed addition of diazoacetate to **1** gives the crystalline „diazoaldol“ **17**, which in a protic medium is ring-enlarged to **18**. This on alkaline hydrolysis forms **19**, which in aqueous acidic medium loses CO₂ to yield a dihydrate of the enol **20**.

Im Anschluß an Versuche mit 3.3-Dimethyl-indandion-(1.2)⁵⁾ interessierte das Verhalten von 3.3-Diphenyl-indandion **1** gegen nucleophile Reagentien, besonders gegen Diazoalkane.

1) Aus der Dissertation I. Mussler, Univ. Saarbrücken 1968.

2) Aus der Diplomarbeit H.-K. Witzmann, Univ. Saarbrücken 1965.

3) Aus der Dissertation O. Ganster, Univ. Saarbrücken 1970.

4) XVIII. Mitteil.: B. Eistert, H. Fink, Th. Schulz und J. Riedinger, Liebigs Ann. Chem. **750**, I (1971).

5) B. Eistert, R. Müller, I. Mussler und H. Selzer, Chem. Ber. **102**, 2429 (1969).

Während der Angriff auf die 3.3-Dimethylverbindung an der 2-ständigen CO-Gruppe erfolgt (wobei die „Benzoyl-Konjugation“ erhalten bleibt)⁶⁾, fand man bereits vor 30 Jahren⁶⁾, daß bei **1** die (sterisch weniger behinderte) 1-ständige CO-Gruppe der Angriffsort ist⁷⁾.

Umsetzungen von **1** mit Diazomethan

Gab man zur Äther/Tetrahydrofuran-Suspension von **1** in der Kälte überschüssige ätherische Diazomethanlösung, so löste sich das orangerote **1** ohne N₂-Entwicklung, wobei sich die Farbe der Lösung zu gelb aufhellte. Wir vermuteten, daß „aldolartige“ Addition zu **2** erfolgt war. Solche „Diazoaldole“ bilden sich mehr oder weniger leicht aus aktivierten Carbonylverbindungen und Diazoessigester oder Benzoyldiazoessigester oder Benzoyldiazomethanen als relativ stabile, kristalline Produkte⁸⁾. Kürzlich konnten wir auch aus Diazomethan und einer *vic*-Tricarbonylverbindung ein Diazoaldol kristallin und analysenrein erhalten⁹⁾. Aus **1** und Diazomethan gelang zwar die Isolierung von reinem **2** bisher nicht, doch konnten wir es durch Tetrabrom-*o*-benzochinon unter N₂-Abspaltung in Form des Dioxols **3** abfangen¹⁰⁾.

Gab man zur ätherischen Lösung von **2** (ohne Zugabe von Tetrabrom-*o*-benzochinon) einige ccm ätherische HCl-Lösung, so erfolgte sehr heftige N₂-Entwicklung. Beim Aufarbeiten erhielt man die Hauptmenge des eingesetzten **1** zurück neben kleinen, nur auf der Dünnschichtplatte nachweisbaren Mengen des Ringerweiterungsprodukts **7** (s. unten).

Wenn man aber die das Diazoaldol **2** enthaltende Lösung vorsichtig i. Vak. einengte, solange noch keine stärkere N₂-Entwicklung bemerkbar war, und dann etwas Äthanol oder Methanol zusetzte, wurde die N₂-Entwicklung lebhaft. Zur Abtrennung der erwarteten Ringerweiterungsprodukte wurde die nach Aufhören der N₂-Abspaltung verbleibende Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, wobei ein gelber Natrium-enolat-Niederschlag ausfiel. Dieser gab beim Eintragen in verd. Salzsäure hellgelbe Kriställchen, die mit methanolischer FeCl₃-Lösung eine grünbraune Farb-reaktion zeigten; bei Zugabe von Pyridin wurde sie noch intensiver. Es mußte sich also um ein enolisertes 6-Ring- α -Diketon handeln¹¹⁾, für das wir die Formel **7** annehmen. Sein IR-Spektrum zeigt außer einer OH-Bande (bei 3378/cm) eine Doppelbindungsbande mit Spitzen bei 1663 und 1642/cm, von denen eine der CO-, die andere der C=C-Gruppe zukommt. Mit Diazomethan lieferte **7** den Methyläther **11**, mit Acetanhydrid das Acetylderivat.

Ließ man dagegen auf eine *methanolische* Suspension von **1** tropfenweise unter Rühren einen Überschuß ätherischer Diazomethanlösung einwirken, so erhielt man unter N₂-Abspaltung zwei farblose isomere Produkte, die sich vom Ausgangsstoff **1**

⁶⁾ C. F. Koelsch und C. D. LeClaire, J. org. Chemistry **6**, 516 (1941).

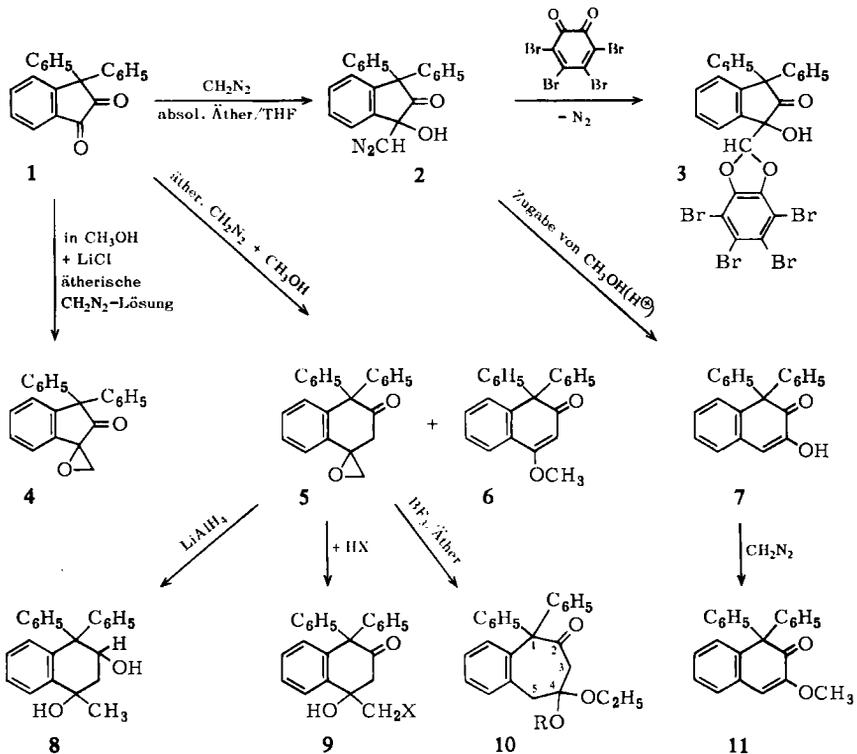
⁷⁾ B. Eistert und H.-K. Witzmann, Liebigs Ann. Chem. **744**, 105 (1971).

⁸⁾ H. Biltz und E. Kramer, Liebigs Ann. Chem. **436**, 154 (1924); B. Eistert und E.-A. Hackmann, ebenda **657**, 120 (1962); B. Eistert und H. Selzer, Chem. Ber. **96**, 1234 (1963); B. Eistert und G. Borggreffe, Liebigs Ann. Chem. **718**, 142 (1968); B. Eistert und P. Donath, Chem. Ber. **102**, 1725 (1969).

⁹⁾ B. Eistert und P. Donath, Chem. Ber. **103**, 993 (1970).

¹⁰⁾ B. Eistert und O. Ganster, Chem. Ber. **104**, 78 (1971).

¹¹⁾ Literatur über die Unterscheidung cyclischer α - und β -Diketone mittels der FeCl₃-Farb-reaktion s. bei B. Eistert und Mitarbb.⁵⁾, S. 2430 oben.



um je zwei CH_2 -Gruppen unterschieden. Die eine erwies sich als Enolmethyläther **6** des durch Ringerweiterung entstandenen β -Diketons, den wir auch auf einem anderen, eindeutigen Wege erhalten konnten (s. unten S. 239); die andere war das durch zweimaligen Angriff am gleichen C-Atom¹²⁾ ringerweiterte Keto-epoxid **5**. Dessen Konstitution ergab sich aus dem IR-Spektrum, das bei $1719/\text{cm}$ eine kräftige CO-Bande zeigt, und aus Umsetzungen, die für Epoxide bzw. Keto-epoxide charakteristisch sind. So gab **5** mit Lithiumalanat ein gegen Perjodsäure resistentes Glykol **8**; mit Salzsäure bildete **5** das Chlorhydrin **9** ($\text{X} = \text{Cl}$), mit Acetanhydrid zunächst ein Diacetylderivat, das aber bei der Aufarbeitung unter partieller Hydrolyse das Mono-acetylderivat **9** ($\text{X} = \text{OAc}$) lieferte. Letzteres zeigt im IR-Spektrum eine OH-Bande bei $3448/\text{cm}$ und CO-Absorption mit Spitzen bei 1742 und $1718/\text{cm}$. Entsprechend ließ sich bei der Umsetzung von **5** mit Benzoylchlorid und Aufarbeitung in wäbrigem Medium keine Benzoylgruppen enthaltende Verbindung, sondern das bereits erwähnte Chlorhydrin **9** ($\text{X} = \text{Cl}$) isolieren.

Bei der Einwirkung von Bortrifluorid-Ätherat in absol. Äther auf das Keto-epoxid **5** und Aufarbeitung in Äthanol entstanden zwei Produkte, deren Summenformeln nicht

¹²⁾ B. Eistert, R. Wollheim, G. Fink, H. Minas und L. Klein, Chem. Ber. **101**, 84 (1968), Schema auf S. 86. Dort entstand durch zweifachen Angriff von Diazomethan auf eine CO-Gruppe des Phenanthrenchinsons ein 7-Ring-Epoxyketon mit benachbarter Carbonyl- und Epoxidgruppe.

auf Isomere von **5** stimmten, sondern auf ein Halb- bzw. Vollacetal **10** ($R = H$ bzw. C_2H_5). Das IR-Spektrum des Halbacetals zeigt eine OH-Bande bei 3472/cm und eine CO-Bande bei 1706/cm, während beim Vollacetal die OH-Bande fehlt und die CO-Bande nach 1715/cm verschoben ist. Es lag zunächst nahe anzunehmen, daß das Epoxyketon **5** durch das Bortrifluorid-Ätherat zu einem 6-Ring-Aldehyd isomerisiert und acetalisiert wurde. Diese Möglichkeit wurde jedoch durch die NMR-Spektren ausgeschlossen: Während das Signal der Aldehydgruppe des Acetaldehyd-acetals bei τ 5.3–5.4 liegt, zeigen die hier erhaltenen Acetale kein solches Signal, sondern bei τ 6.875 das Singulett der der CO-Gruppe benachbarten CH_2 -Gruppe und bei τ 6.36 das AB-Dublett einer weiteren Methylengruppe. Diese Befunde sind nur durch Formel **10** erklärbar, wonach die Isomerisierung von **5** durch Ringerweiterung zwischen dem Benzolring und der Epoxid- bzw. Acetalgruppe erfolgt war. Die Hydrolyse der Acetale **10** zum zugrundeliegenden 7-Ring- β -Diketon gelang bisher nicht.

Bei der Einwirkung ätherischer Diazomethanlösung auf methanolische Suspension von **1** in Gegenwart von Lithiumchlorid wurden zuweilen kleine Mengen des nicht-ringerweiterten Epoxyketons **4** erhalten. Es zeigt im IR-Spektrum eine CO-Bande bei 1767/cm und Dreiring(Epoxid)-Banden bei 1155 und 1245/cm. Meistens entstand auch in Gegenwart von Lithiumchlorid nur das ringerweiterte Epoxyketon **5**. Wegen der geringen Menge konnte **4** bisher nicht eingehend untersucht werden.

Umsetzung von **1** mit Diazoäthan

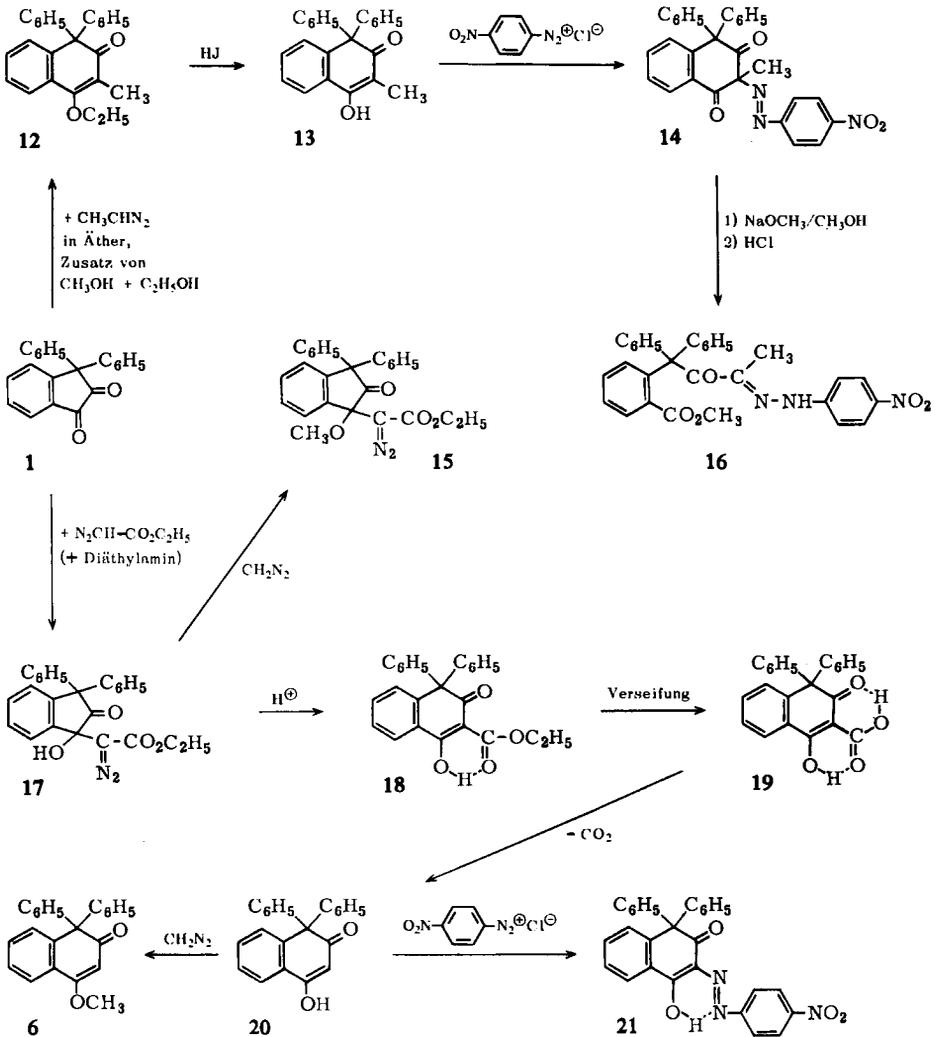
Bei der Einwirkung von ätherischer Diazoäthan-Lösung auf **1** entwickelte sich nur langsam N_2 . Wir haben nicht versucht, das vermutlich entstandene Diazoaldol zu fassen oder abzufangen. Nach Zusatz von Methanol/Äthanol verlief die N_2 -Abspaltung rasch, und es entstand unter Ringerweiterung der Enoläthyläther **12**, den man durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure zum freien β -Diketon-enol **13** hydrolysieren konnte. Zum Beweis der Konstitution **13** diente die Japp-Klingemann-Spaltung α -monosubstituierter β -Diketone¹³: Durch Zugabe von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid entstand das Kupplungsprodukt **14**, das durch Natriummethylat in Methanol zu einem α -Diketon-monophenylhydrazon gespalten wurde. Obwohl diese Spaltung formal auch zwischen den Ring-C-Atomen 2 und 3 erfolgen kann, halten wir die Formel **16** (Spaltung zwischen den Ring-C-Atomen 1 und 2) für plausibler. Auf jeden Fall ist durch die Spaltung die Konstitution **13** für das Enol bestätigt.

Umsetzungen von **1** mit Diazoessigsäure-äthylester

Die Umsetzung von **1** mit Diazoessigsäure-äthylester verlief am besten unter Zusatz von Diäthylamin, das sich auch in anderen Fällen als Katalysator bewährt hat¹⁴. Man erhielt nach mehrtägigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur in fast quantitativer Ausbeute den durch „aldolartige“ Addition gebildeten

¹³) F. R. Japp und F. Klingemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2942, 3284, 3398 (1887). Zusammenfassende Übersicht: R. R. Phillips, Organic Reactions, Vol. **10**, 143 (1959). Eigene Beiträge: B. Eistert und M. Regitz, Chem. Ber. **96**, 2290 (1963); B. Eistert und K. Schank, ebenda **96**, 2304 (1963).

¹⁴) B. Eistert und G. Borggreffe, Liebigs Ann. Chem. **718**, 142 (1968).



„Diazoaldol-carbonsäureester“ **17**. Dessen OH-Gruppe ließ sich durch Diazomethan zum Methoxy-Derivat **15** methylieren; durch Säure (HCl in wäbr. Methanol) wurde **17** unter N_2 -Abspaltung zum Ringerweiterungsprodukt **18** umgewandelt.

Verseifung von **18** mit Alkalilauge lieferte das Alkalisalz der Carbonsäure **19**. Die freie Säure **19** (rote Farbreaktion mit $FeCl_3$) erwies sich als so instabil, daß keine stimmenden Analysen möglich waren. Tatsächlich wurde durch Stehenlassen der sauren Lösung bei Raumtemperatur, rascher durch Kochen mit verd. Salzsäure, unter CO_2 -Abspaltung ein farbloses Produkt erhalten, das keine $FeCl_3$ -Farbreaktion mehr gab; es lieferte aber ebenfalls nicht die auf Formel **20** stimmenden Analysenwerte, sondern die für ein *Dihydrat* von **20** berechneten.

Das IR-Spektrum dieses Produkts zeigt außer einer scharfen OH-Bande bei 3436/cm, die wohl dem „Kristallwasser“ zuzuschreiben ist, ein für zwischenmolekular-assoziierte 6-Ring- β -Diketon-enole (z. B. Dimedon) charakteristisches Absorptionssystem¹⁵⁾, nämlich breite, in mehrere Spitzen auslaufende „Bäuche“ zwischen 2380 und 3225 sowie zwischen 2595 und 2666/cm. Eine (hier durch die Phenylgruppen abgeschirmte) CO-Bande liegt bei 1712/cm.

Das Dihydrat von **20** ließ sich mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid zum Azofarbstoff **21** (oder dem tautomeren Hydrazone) kuppeln. Bei der Einwirkung ätherischer Diazomethanlösung auf das Dihydrat von **20** erhielt man den (wasserfreien) *Methyläther* **6**, der in jeder Hinsicht identisch mit dem oben (S. 236) aus **1** und Diazomethan in Äther/Methanol erhaltenen Produkt war.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Sachmittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und durch Chemikalienspenden des *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert, wofür wir bestens danken. Herrn Prof. Dr. *W. Walisch* und seinen Mitarbeitern danken wir für die Ultramikroanalysen, den Herren Dr. *H.-G. Hahn* und *H. Dürr* für die Aufnahme und Diskussion der Spektren und Herrn Dr. *P. Donath* für einige ergänzende Versuche.

Beschreibung der Versuche

Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*¹⁶⁾ ausgeführt, die IR-Spektren mit einem Beckman-IR-4-Gerät aufgenommen. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

3.3-Diphenyl-indandion-(1.2) (**1**) wurde nach verbesserten Methoden⁷⁾ hergestellt.

I. Umsetzungen von 3.3-Diphenyl-indandion-(1.2) (**1**) mit Diazomethan

a) *Abfangen des Zwischenproduktes 1-Hydroxy-1-diazomethyl-3.3-diphenyl-indanon-(2) (2) mit Tetrabrom-o-benzochinon*: Zur Suspension von 3,0 g (0,01 Mol) **1** in einem Gemisch aus 10 ccm Tetrahydrofuran und 40 ccm absol. Äther gab man bei -5° unter Rühren 100 ccm (0,06 Mol) destillierte äther. *Diazomethan*-Lösung. Es entstand ohne N_2 -Entwicklung eine orangerote Lösung, die sich binnen weniger Stdn. nach gelb aufhellte. Man verdampfte vorsichtig i. Vak. das überschüssige Diazomethan (wobei keine N_2 -Entwicklung eintreten soll!) und ließ dann unter weiterem Rühren und Kühlen eine 5proz. absol. -äther. Lösung von *Tetrabrom-o-benzochinon* zutropfen, bis die Farbe des Chinons verschwunden und die N_2 -Entwicklung beendet war.

Beim Eindampfen i. Vak. hinterblieb ein Öl, das nach Anreiben mit Diisobutyläther erstarrte. Man erhielt ca. 3 g (ca. 50%) *1-Hydroxy-3.3-diphenyl-1-[4.5.6.7-tetrabrom-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indanon-(2)* (**3**) als farblose Kriställchen vom Schmp. $234-235^\circ$ (aus Chloroform/Diisobutyläther).



Gab man zur **2** enthaltenden, vom überschüssigen Diazomethan befreiten Lösung 10 ccm äther. *Chlorwasserstoff*-Lösung, so färbte sich die Lösung nach kurzer, heftiger N_2 -Abspaltung tief orangerot. Durch Eindampfen i. Vak. erhielt man neben geringen, auf der Dünnschichtplatte nachweisbaren Mengen des α -Diketon-enols **7** (s. unten) in fast quantitativer Ausbeute das Indandion **1** zurück.

¹⁵⁾ *B. Eistert* und *F. Geiss*, *Tetrahedron* [London] **7**, 1 (1959), und zwar Abbildung 1, S. 3.

¹⁶⁾ *W. Walisch*, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).

b) *Umwandlung von 2 in Methanol zu Ringerweiterungsprodukten*: Zu der wie vorstehend aus 3.0 g (0.01 Mol) **1** bereiteten Lösung des Diazoaldols **2** gab man unter Rühren 50 ccm *Methanol*. Die dabei einsetzende N₂-Abspaltung war nach 1—2 Stdn. beendet. Man dampfte i. Vak. ein, löste den Rückstand in 50 ccm Äther und schüttelte oder rührte mit 150 ccm 4proz. *Natronlauge*. Der ausgefallene gelbe *Enolat*-Niederschlag wurde abfiltriert, mit kaltem Äther gewaschen (Filtrat s. unten), in 50 ccm *Methanol* suspendiert und mit verd. *Salzsäure* angesäuert. Man erhielt 0.95 g (30%) *2,3-Dioxo-1.1-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin* bzw. *Enolform 7* in Form hellgelber Nadelchen vom Schmp. 174° (aus Petroläther oder Äthanol). Mit methanol. FeCl₃-Lösung dunkelbraun-grüne Farbreaktion, die bei Zugabe eines Tropfens Pyridin noch intensiver wurde.

IR (KBr): 3378 (OH), 1663 (CO), 1642/cm (C=C).

C₂₂H₁₆O₂ (312.4) Ber. C 84.6 H 5.16 Gef. C 84.7 H 5.20

Die Filtrate enthielten laut Dünnschichtchromatogramm noch mindestens 3 weitere Produkte, deren eines der *Methyläther 11* war.

Methyläther 11: 0.25 g **7** wurden in wenig Äther suspendiert und mit 15 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung übergossen. Nach Aufhören der lebhaften N₂-Entwicklung (ca. 10 Min.) wurde Petroläther zuge tropft. Der hellgelbe Niederschlag (Ausb. fast quantitativ) schmolz bei 189° (aus Äthanol) und zeigte keine OH-Bande und keine FeCl₃-Farbreaktion.

C₂₃H₁₈O₂ (326.4) Ber. C 84.7 H 5.56 Gef. C 84.5 H 5.76

O-Acetylderivat von 7: 0.2 g **7** wurden mit 5 ccm *Acetanhydrid* und 0.01 g *Kaliumacetat* 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen goß man in Wasser und filtrierte das fest gewordene Produkt. Ausb. fast quantitativ. Farblose Kristalle vom Schmp. 192° (aus 50proz. Äthanol).

C₂₄H₁₈O₃ (354.4) Ber. C 81.3 H 5.12 Gef. C 81.2 H 5.12

c) *Umsetzung von 1 mit äther. Diazomethan-Lösung unter Methanol-Zusatz*: 3.0 g (0.01 Mol) **1** wurden in 60 ccm *Methanol* unter Erwärmen gelöst. Man kühlte unter kräftigem Rühren rasch auf 0° und tropfte zu der entstandenen Suspension 100 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung, wobei sich lebhaft N₂ entwickelte. Nach 60 Min. wurde i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand mit 20 ccm Äthanol aufgenommen. Dabei schieden sich 1.3 g (40%) farblose Kristalle von *3-Oxo-1.1-epoxy-1-methyl-4.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (5)* aus, die abfiltriert und mit wenig Äthanol gewaschen wurden (Filtrat s. unten); Schmp. 180—182° (aus Äthanol).

C₂₃H₁₈O₂ (326.4) Ber. C 84.6 H 5.56 Gef. C 84.7 H 5.61

IR (KBr): 1725/cm; mit methanol. FeCl₃ keine Farbreaktion.

Aus dem äthanol. Filtrat (s. oben) schieden sich nach Einengen auf ca. 10 ccm und Zugabe von Petroläther im Laufe einer Woche 0.35 g (11%) farblose Kristalle von *4-Methoxy-2-oxo-1.1-diphenyl-1.2-dihydro-naphthalin (6)* aus, Schmp. 161—162° (aus Äthanol/Wasser).

C₂₃H₁₈O₂ (326.4) Ber. C 84.6 H 5.56 Gef. C 84.3 H 5.58

Die Mutterlauge enthielt laut Dünnschichtchromatogramm noch weitere 4 Individuen.

Reduktion des Epoxyketons 5 mit Lithiumalanat: Zur Suspension von 0.15 g *Lithiumalanat* in 20 ccm absol. Äther gab man 0.45 g **5**, erhitzte 1½ Stdn. unter Rückfluß und rührte noch 24 Stdn. bei Raumtemperatur. Dann goß man auf Eis/Salzsäure-Gemisch, extrahierte mehrmals mit Äther, trocknete die äther. Phase über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein und erhielt 0.45 g *1.3-Dihydroxy-1-methyl-4.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (8)*, lange farblose Nadeln vom Schmp. 167—169° (aus Äthanol/Wasser), die durch Perjodsäure keine Spaltung erlitten.

C₂₃H₂₂O₂ (330.4) Ber. C 83.6 H 6.71 Gef. C 83.5 H 6.81

Weitere Umsetzungen des Epoxyketons 5

1-Hydroxy-3-oxo-1-chlormethyl-4,4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (9, X = Cl): Die Suspension von 0.5 g **5** in 10 ccm Äthanol erhitzte man mit 10 ccm 30proz. *Salzsäure* 4 Stdn. unter Rückfluß. Beim Abkühlen schieden sich 0.5 g (ca. 90%) farblose Kristalle vom Schmp. 137–138° (aus Äthanol/Wasser) ab.

$C_{23}H_{19}ClO_2$ (362.9) Ber. C 76.1 H 5.27 Cl 9.8 Gef. C 75.9 H 5.24 Cl 9.6

1-Hydroxy-3-oxo-1-acetoxymethyl-4,4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (9, X = OAc): 0.2 g **5** wurden mit 4 ccm *Acetanhydrid* und 0.01 g *Natriumacetat* 1½ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abkühlen gab man Wasser hinzu und filtrierte den Niederschlag nach 30 Min. ab. Ausb. 0.2 g (ca. 84%) farblose Kristalle vom Schmp. 133–135° (aus 50proz. Äthanol/A-Kohle).

$C_{25}H_{22}O_4$ (386.5) Ber. C 77.7 H 5.74 Gef. C 78.2 H 5.73

Ringerweiternde Umlagerung des Epoxyketons 5

Zur Lösung von 0.5 g **5** in 10 ccm absol. Äther gab man 3 ccm *Bortrifluorid-Ätherat* und ließ in verschlossenem Gefäß 8 Tage bei Raumtemp. stehen. Dann gab man unter Rühren überschüssige 2*n* Natriumcarbonatlösung hinzu, extrahierte mehrmals mit Äther, trocknete die Extrakte über Natriumsulfat und verdampfte den Äther unter vermindertem Druck. Der Rückstand wurde unter Erwärmen in Äthanol gelöst. Beim Abkühlen fiel nach einiger Zeit *4,4-Diäthoxy-1,1-diphenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzocycloheptenon-(2)* (**10**, R = C₂H₅) aus; fast farblose Kristalle vom Schmp. 132–133° (aus Äthanol/Wasser); Ausb. 0.3 g (ca. 50%).

$C_{27}H_{28}O_3$ (400.5) Ber. C 81.0 H 7.04 Gef. C 80.7 H 7.00

Durch Einengen der Mutterlauge erhielt man das *4-Hydroxy-4-äthoxy-1,1-diphenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1H-benzocycloheptenon-(2)* (**10**, R = H) als gelbliche Kriställchen vom Schmp. 161–162° (aus wäbr. Äthanol); Ausb. 0.2 g (ca. 35%).

$C_{25}H_{24}O_3$ (372.5) Ber. C 80.6 H 6.49 Gef. C 80.3 H 6.50

d) *Umsetzung von 1 mit ätherischer Diazomethan-Lösung unter Zusatz von Methanol und Lithiumchlorid*: Die Lösung von 3.0 g **1** in 100 ccm heißem Methanol wurde unter kräftigem Rühren mit 0.5 g fein gepulvertem, trockenem *Lithiumchlorid* versetzt und dann möglichst rasch auf ca. –10° gekühlt. Zur entstandenen Suspension ließ man unter fortgesetztem Rühren 100 ccm äther. *Diazomethan-Lösung* tropfen. Die lebhaftere N₂-Entwicklung war nach ca. 10 Min. beendet. Man engte die gelbgrüne Lösung i. Vak. ein, wobei sie sich violett färbte, nahm das hinterbleibende Öl in Äther auf und fügte ungefähr das gleiche Volumen Petroläther hinzu. Der dabei ausfallende rotbraune Niederschlag, der laut Dünnschichtchromatogramm 3–4 Produkte enthielt, wurde verworfen. Das Filtrat lieferte beim Eindampfen und Zusetzen von kleinen Mengen Äthanol im Laufe einiger Tage lange gelbliche Nadeln von *1,1-Epoxy-1-methyl-3,3-diphenyl-indanon-(2) = 2-Oxo-3,3-diphenyl-indan-1-spiro-2'-oxiran* (**4**). Ausb. 0.4 g (ca. 13%), Schmp. 143° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{22}H_{16}O_2$ (312.4) Ber. C 84.6 H 5.16 Gef. C 84.6 H 5.15

II. Umsetzung von 1 mit Diazoäthan

1-Äthoxy-3-oxo-2-methyl-4,4-diphenyl-3,4-dihydro-naphthalin (**12**): Zur Suspension von 4.0 g **1** in 50 ccm absol. Äther gab man unter Rühren in einem Guß 150 ccm destillierte äther. *Diazoäthan-Lösung*. Die zunächst nur mäßige N₂-Entwicklung wurde nach Zugabe von 10 ccm *Äthanol* und 5 ccm *Methanol* sehr lebhaft. Dann wurde i. Vak. eingedampft und das hinterbleibende braune Harz mit Methanol verrieben, wobei es erstarrte. Umkristallisieren aus Methanol/A-Kohle gab 2.0 g (41%) farblose Kristalle vom Schmp. 184–185°, die mit

methanol. FeCl₃-Lösung keine Farbreaktion gaben. IR (KBr): 1650/cm (CO). Kochen mit konz. Salzsäure (2 Stdn.) ließ das Produkt unverändert.

C₂₅H₂₂O₂ (354.4) Ber. C 84.7 H 6.26 Gef. C 84.9 H 6.28

Verseifung des Enoläthers 12 zum 1.3-Dioxo-2-methyl-4.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Enolform **13**): 1.5 g **12** wurden mit 40 ccm 57proz. Jodwasserstoff-Lösung 8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/A-Kohle umkristallisiert. Ausb. wechselnd ca. 0.5–0.7 g. Farblose Kristallflocken vom Schmp. 213–215°, die sich in verd. Kaliumcarbonatlösung beim Erwärmen lösten und beim Ansäuern wieder ausfielen. Mit methanol. FeCl₃-Lösung keine Farbreaktion.

IR (KBr): 3120 (OH), 1600/cm (CO, wie beim Dimedon).

C₂₃H₁₈O₂ (326.4) Ber. C 84.6 H 5.56 Gef. C 84.0 H 5.68

2-[4-Nitro-benzolazo]-1.3-dioxo-2-methyl-4.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (14): Zur Suspension von 1.0 g **13** in 10 ccm Äthanol tropfte man unter Rühren einen kleinen Überschuß von 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wurde nach ca. 20 Min. abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Ausb. 1.2 g (90%) orangefarbene Nadeln vom Zers.-P. 133–135° (aus Äthanol).

IR (KBr): 1700 und 1725 (CO), 1590 (Azo), 1350/cm (Nitro).

C₂₉H₂₁N₃O₄ (475.5) Ber. C 73.2 H 4.45 N 8.8 Gef. C 73.2 H 4.47 N 8.8

Japp-Klingemann-Spaltung der Azoverbindung 14: Zur Lösung von 1.0 g Natrium in 50 ccm Methanol gab man 0.3 g **14** und erhitzte 5 Stdn. unter Rückfluß. Beim Ansäuern der tiefvioioletten Lösung mit verd. Salzsäure in der Kälte fielen gelbe Kristalle aus, die als 2-Oxo-3-[4-nitro-phenylhydrazono]-1.1-diphenyl-1-[2-methoxycarbonyl-phenyl]-butan (**16**) (oder ein Isomeres) anzusprechen sind. Ausb. ca. 0.3 g, Schmp. 192–194° (aus Äthanol).

IR (KBr): 3400 und 3310 (NH), 1700 (CO), 1600 (C=N), 1330/cm (Nitro).

C₃₀H₂₅N₃O₅ (507.5) Ber. C 71.0 H 4.94 N 8.2 Gef. C 70.7 H 5.10 N 7.7

III. Umsetzungen von **1** mit Diazoessigestern

1-Hydroxy-2-oxo-1-[diazo-äthoxycarbonyl-methyl]-3.3-diphenyl-indan (17): Zum Gemisch aus 3.0 g (0.01 Mol) **1** und 6.0 g (0.05 Mol) reinem Diazoessigsäure-äthylester gab man 15 Tropfen Diäthylamin und ließ 8–10 Tage bei Raumtemp. ohne direktes Licht stehen. Dann goß man in ein Gemisch aus 5 ccm Äthanol und 40 ccm Wasser. Dabei schied sich unter schwacher N₂-Entwicklung eine zähe, mit Kriställchen durchsetzte Masse ab. Dekantieren der wäßr. Schicht und Zugabe von 50proz. Äthanol bewirkte vollständige Kristallisation. Der gelbe Kristallbrei wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausb. 4.1 g (99%) gelbe Nadelchen vom Zers.-P. 122° (aus Äthanol/Wasser).

IR (KBr): 3424 (OH), 2083 (Diazo), 1767 (Ester-CO), 1686/cm (CO).

C₂₅H₂₀N₂O₄ (412.4) Ber. C 72.8 H 4.88 N 6.8 Gef. C 72.7 H 4.98 N 6.6

1-Methoxy-2-oxo-1-[diazo-äthoxycarbonyl-methyl]-3.3-diphenyl-indan (15): Man befeuchtete 0.5 g **17** mit Methanol und gab 40 ccm äther. Diazomethan-Lösung hinzu. Die lebhaftere N₂-Entwicklung war nach ca. 30 Min. beendet. Die beim Einengen und Kühlen ausfallenden Kristalle wurden aus ca. 80proz. Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.35 g (70%) gelbe Sternchen vom Zers.-P. 91°.

C₂₆H₂₂N₂O₄ (426.5) Ber. C 73.2 H 5.20 N 6.6 Gef. C 73.0 H 5.16 N 6.6

1.3-Dioxo-4.4-diphenyl-2-äthoxycarbonyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Enolform **18**): Zur Lösung von 1.0 g **17** in einem Gemisch von 60 ccm Methanol und 10 ccm Wasser gab man

unter Rühren 3 ccm konz. *Salzsäure*. Die sofort einsetzende, aber mäßig starke N_2 -Entwicklung war nach ca. 45 Min. beendet. Dabei schied sich ein gelbes Produkt aus, dessen Menge durch Zugabe von weiteren 30 ccm Wasser vermehrt wurde. Ausb. 0.7 g (ca. 75%) gelbe Kristalle vom Schmp. 114–115° (aus Äthanol/Wasser). Mit methanolischer $FeCl_3$ -Lösung braunrote Farbreaktion.

$C_{25}H_{20}O_4$ (384.3) Ber. C 78.1 H 5.24 Gef. C 78.0 H 5.31

O-Acetylderivat von 18: Aus 0.2 g **18** durch Erhitzen mit 4 ccm *Acetanhydrid* und 0.5 g *Natriumacetat* auf dem Wasserbad. Nach 90 Min. wurde mit Wasser verdünnt und das allmählich erstarrte Öl abfiltriert. Ausb. fast quantitativ. Derbe gelbliche Kristalle vom Schmp. 148° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{27}H_{22}O_5$ (426.5) Ber. C 76.0 H 5.20 Gef. C 75.7 H 5.14

Methyläther von 18: Zur Suspension von 0.5 g **18** in 10 ccm Äther gab man 25 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung. Die sofort einsetzende lebhaftere N_2 -Entwicklung war nach 10 Min. beendet. Durch Zutropfen von Petroläther erhielt man in fast quantitativer Ausb. gelbliche Kriställchen vom Schmp. 193° (aus wenig Äthanol).

$C_{26}H_{22}O_4$ (398.5) Ber. C 78.4 H 5.56 Gef. C 78.1 H 5.51

Verseifung des Esters 18 zum 1.3-Dioxo-4.4-diphenyl-2-carboxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Enol-Doppelchelat **19**): 0.5 g **18** wurden mit 100 ccm 7proz. *Kalilauge* 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte dann die abgekühlte gelbbraune Lösung und säuerte sie vorsichtig mit verd. *Salzsäure* an. Der ausfallende hellgelbe Niederschlag wurde zur Reinigung in 50 ccm Äther gelöst und mehrmals mit insgesamt 100 ccm 10proz. Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Beim vorsichtigen Ansäuern der alkalischen Auszüge erhielt man gelbliche Kriställchen vom Zers.-P. 137°. Ausb. ca. 50–60%. Mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung grüne Farb-reaktion.

IR (KBr): 3440 (OH), 3050–2910 (chelatisierte OH-Gruppen), 1708 mit Schulter bei 1730/cm (CO).

19 ließ sich nicht analysenrein erhalten, weil es sich rasch zersetzte. Es wurde daher un-mittelbar für die folgenden Versuche benutzt.

Decarboxylierung von 19 in wäßrig-saurem Medium: 0.3 g des vorstehend erhaltenen Produkts wurden in einem Gemisch von 10 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser nach Zugabe einiger Tropfen konz. *Salzsäure* unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 Stdn. wurde gekühlt, wobei sich ca. 0.2 g farblose Kristalle vom Zers.-P. 193° ausschieden. Das gleiche Produkt entstand bei mehrtägigem Stehenlassen des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur. Die Analyse stimmte auf ein Dihydrat des β -Diketon-enols **20**.

$C_{22}H_{16}O_2 \cdot 2H_2O$ (348.3) Ber. C 75.8 H 5.78 Gef. C 75.7 H 5.68

Umsetzung des Dihydrats von 20 zum Methyläther 6: 0.2 g *Dihydrat von 20* wurden mit Äther angefeuchtet und dann mit 15 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung versetzt, wobei sich lebhaft N_2 entwickelte. Nach 1 Stde. wurde der Äther i. Vak. verdampft und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Man erhielt in fast quantitativer Ausb. farblose Kristalle des oben (S. 240) bereits beschriebenen Methyläthers **6**. Die IR-Spektren der auf beiden Wegen erhaltenen Produkte stimmten überein, der Misch-Schmp. zeigte keine Depression.

1.3-Dioxo-2-[4-nitro-phenylhydrazono]-4.4-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (bzw. Azoform **21**): Zur Lösung von 0.2 g *Dihydrat von 20* in wenig Äthanol ließ man unter Rühren bei 0° einen kleinen Überschuß *4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid* tropfen. Nach 30 Min. wurde der gelbe Niederschlag abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Ausb. ca. 0.2 g, Schmp. 294–295°.

$C_{28}H_{19}N_3O_4$ (461.5) Ber. C 72.9 H 4.15 N 9.1 Gef. C 72.9 H 4.17 N 8.8 [336/71]