

Karl Dimroth und Jürgen von Laufenberg<sup>1)</sup>

## Über den Angriff von Nucleophilen am Sauerstoffatom der Carbonylgruppe

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)\*

(Eingegangen am 2. November 1971)

Die Addition eines Nucleophils an das Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe mit elektronenziehenden Substituenten am Carbonyl-C-Atom war bisher nur mit Phosphor(III)-Verbindungen bekannt. Wir fanden, daß auch Carbanionen an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe von Oxocyclohexadienylum-Salzen\*\*) (5) oder Tetracyclon (10) addiert werden, wenn man die geeigneten Reaktionspartner wählt. Aus *tert.*-Butylmagnesiumchlorid und 10 konnte der *tert.*-Butyläther 19 zu 65% isoliert werden.

### Addition of Nucleophiles to the Oxygen Atom of the Carbonyl Group

The addition of a nucleophile to the oxygen of a carbonyl group with electron attracting substituents at the carbonyl C-atom is hitherto known only with phosphorus(III) compounds. We have found that with appropriate reagents also carbanions can be added to the oxygen of oxocyclohexadienylum salts\*\*) (5) or tetracyclone (10). In the latter case, with *tert.*-butylmagnesium chloride, the *tert.*-butyl ether 19 could be isolated in 65% yield.

Nucleophile greifen Carbonylgruppen bekanntlich im Sinne von 1 am Carbonyl-C-Atom an. Die Frage, ob sich durch geeignete Substituenten an der Carbonylgruppe deren reaktives Verhalten umkehren läßt, der primäre Angriff eines Nucleophils also im Sinne von 2 am O-Atom erfolgt, ist u. W. bisher noch nicht näher untersucht worden.



Nur von Phosphor(III)-Verbindungen, wie Triphenylphosphin, Trialkyl- oder Triarylposphiten, Tris-dimethylamino-phosphin, Dialkylphosphit u. a. sind Reaktionen bekannt, bei denen sich das Nucleophil an das O-Atom von bestimmten

\*) Jetztige Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität, 3550 Marburg (Lahn), Lahnberge.

\*\*) In früheren Arbeiten<sup>9,10</sup> haben wir die Verbindungen — nicht ganz richtig — Phenoxy-carboniumsalze genannt, siehe auch A. Ronlán, Chem. Commun. 1971, 1643. Der neue Ausdruck, der von der Redaktion vorgeschlagen wird, dürfte die Verbindungskategorie 5 richtiger benennen.

<sup>1)</sup> J. v. Laufenberg, Dissertation, Univ. Marburg 1971.

Carbonylverbindungen<sup>2)</sup> (Chinonen<sup>3)</sup>,  $\alpha$ -Diketonen<sup>4)</sup>,  $\alpha$ -Halogen-ketonen<sup>5)</sup>, Hexafluoracetone<sup>6)</sup>, negativ substituierten Cyclopentadienonen<sup>7)</sup>) addiert. Wenn auch der mechanistische Ablauf dieser Reaktionen nur in wenigen Fällen diskutiert wird, so wird doch meist angenommen, daß einerseits eine  $\pi\pi$ - $d\pi$ -Wechselwirkung im Übergangszustand<sup>2b)</sup>, andererseits die relativ hohe Bindungsenergie der P—O-Bindung ( $98 \pm 7$  kcal) gegenüber der P—C-Bindung ( $70 \pm 5$  kcal)<sup>8)</sup> diesen Reaktionsablauf ermöglicht. Wir beschreiben im folgenden einige Versuche, bei denen auch kohlenstoffhaltige Nucleophile im gleichen Sinne (2) reagieren. Der nucleophile Angriff an das O-Atom einer Carbonylgruppe ist somit nicht auf Phosphor(III)-Verbindungen beschränkt.

### Reaktionen mit Oxocyclohexadienylum-Salzen<sup>\*)</sup>

Bei unseren Untersuchungen über das reaktive Verhalten von Oxocyclohexadienylum-Ionen (5)<sup>9)</sup> haben wir deren Ambidenz gegenüber verschiedenartigen Nucleophilen nachweisen können: Cyanid oder Alkoxygruppen addieren sich an C-4 zu 4, Acetat-Ionen an C-2 zu 6, Triphenylphosphin an das O-Atom der „Carbonyl“-Gruppe zu 9. Die Konstitution der Phosphoniumsalze 9a und b wurde bisher nur indirekt aus den Spaltprodukten mit Natriumboratan erschlossen<sup>10)</sup>. Es gelang uns, jetzt auch die Phosphoniumsalze selbst mit befriedigender Reinheit zu isolieren.

Alle früheren Versuche, auch Carbanionen von lithium- oder magnesiumorganischen Verbindungen an 5 zu addieren, scheiterten an dem hohen Oxydationspotential von 5<sup>11)</sup>. So erhielten wir mit n-Butyllithium lediglich das Phenol 7 neben Octan. Auch die Reaktion mit Cyanid zu 4 (R = CN) führt wegen ihrer Umkehrbarkeit in Lösungsmitteln rasch zu den thermisch stabilen Reduktions- und Oxydationsprodukten, so daß wir normalerweise nur 7 isolieren konnten. (Das Oxydationsprodukt des Cyanid-Ions wurde nicht nachgewiesen.) Neue Versuche mit Triphenylmethylithium, dessen Anion sich wegen der großen Raumbeanspruchung kaum an C-2 oder C-4

<sup>\*)</sup> Siehe Anmerkung\*\*) S. 1044.

<sup>2)</sup> Übersichten siehe: <sup>2a)</sup> R. Hudson, Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry, insbesondere S. 155 ff., Academic Press, London und New York 1966; <sup>2b)</sup> A. J. Kirby und S. G. Warren, The Organic Chemistry of Phosphorus, insbesondere S. 76 ff., Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York 1967.

<sup>3)</sup> L. Horner und E. Spietschka, Liebigs Ann. Chem. **591**, 1 (1955); F. Ramirez und S. Dershowitz, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5614 (1956).

<sup>4)</sup> F. Ramirez, Pure appl. Chem. **9**, 337 (1964); F. Ramirez und C. P. Smith, Chem. Commun. **1967**, 662.

<sup>5)</sup> I. J. Borowitz, E. W. R. Casper und R. K. Crouch, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 105; F. W. Lichtenthaler, Chem. Reviews **61**, 607 (1961).

<sup>6)</sup> F. Ramirez, A. S. Gulati und C. P. Smith, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6283 (1967); F. Ramirez, C. P. Smith, J. F. Pilot, A. S. Gulati und A. V. Patwardhan, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 2151; R. F. Stockel, Chem. Commun. **1968**, 1594, und Tetrahedron Letters [London] **1966**, 2833.

<sup>7)</sup> M. J. Gallagher und I. D. Jenkins, J. chem. Soc. [London] C **1969**, 2605; R. C. Cookson und M. J. Nye, ebenda C **1965**, 2009; J. A. Miller, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 4335 und **1970**, 3427; D. M. Roundhill und G. Wilkinson, J. org. Chemistry **35**, 3561 (1970); A. J. Floyd und K. C. Symes, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 1735.

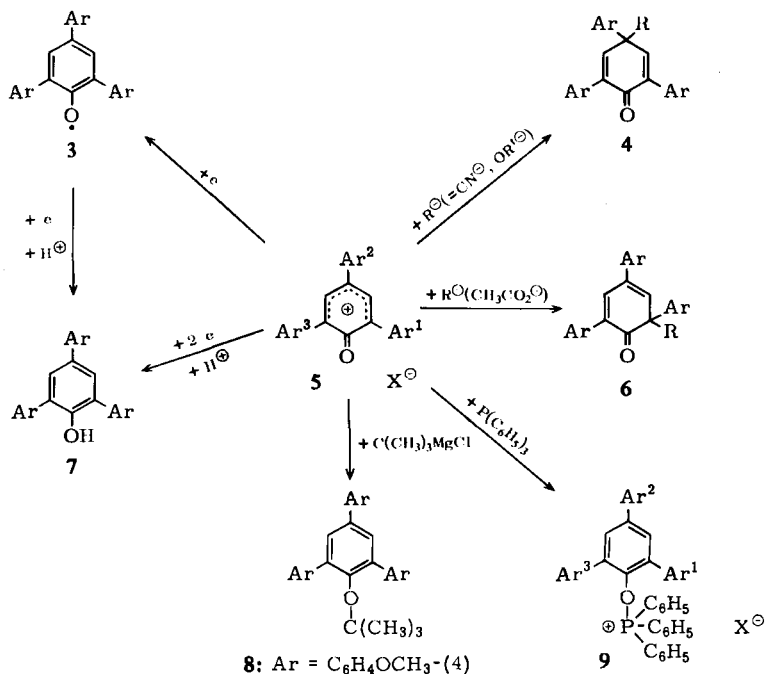
<sup>8)</sup> Siehe hierzu D. Levy und M. Sprecher, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 1909.

<sup>9)</sup> K. Dimroth, W. Umbach und H. Thomas, Chem. Ber. **100**, 132 (1967).

<sup>10)</sup> K. Dimroth und H. Thomas, Chem. Ber. **102**, 3795 (1969).

<sup>11)</sup> F. W. Steuber und K. Dimroth, Chem. Ber. **99**, 258 (1966).

addieren kann, so daß wir hoffen konnten, ein *O*-Additionsprodukt zu erhalten, scheiterten ebenfalls an der sofort einsetzenden Redoxreaktion. Wir konnten nur 3 bzw. 7 und Triphenylcarbinol isolieren.



	Ar <sup>1</sup> = Ar <sup>3</sup>	Ar <sup>2</sup>	X
5,9a	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	BF <sub>4</sub>
b	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(4)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	BF <sub>4</sub>

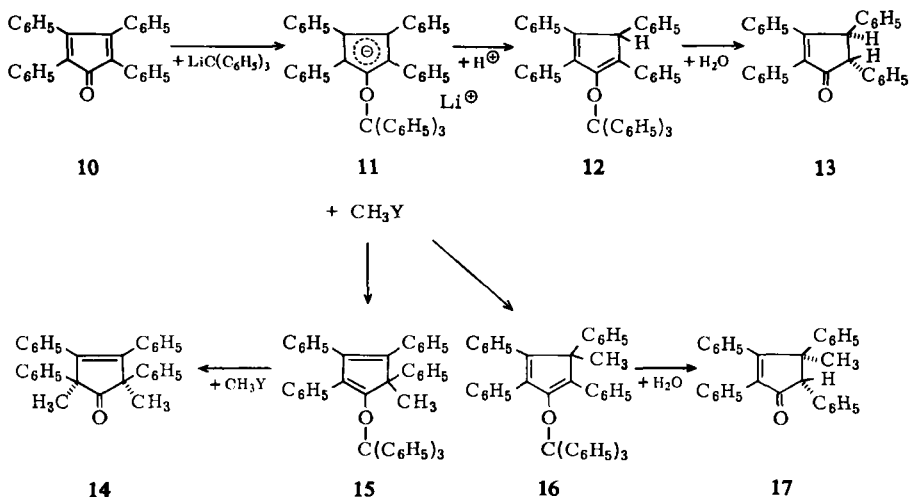
Als wir jedoch tert.-Butylmagnesiumchlorid mit dem Tetrafluorborat von 5 in Äther zusammengaben, konnten wir neben dem in der Hauptsache entstandenen Phenol 7 in einer Ausbeute von etwa 5% auch den tert.-Butyläther 8 isolieren. Damit war erstmals der Nachweis erbracht, daß die „Carbonylgruppe“ von 5 auch Carbanionen im Sinne von 2 an das Sauerstoffatom addieren kann.

### Reaktionen mit Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon)

Ähnlich wie 5 sollte auch Tetracyclon (10) wegen der Möglichkeit einer Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen der Carbonylgruppe in das cyclische  $6\pi$ -System eine gewisse Neigung besitzen, Nucleophile an das Carbonyl-O-Atom zu addieren. Unsere ersten Versuche, Triphenylphosphin zu addieren, verliefen negativ. Zum gleichen Ergebnis gelangten auch Gallagher und Jenkins<sup>7)</sup>. Sie konnten aber zeigen, daß sich das stärker nucleophile Tris-dimethylamino-phosphin in der erwarteten Weise an das O-Atom unter Bildung eines inneren Salzes addiert. Stärker negativ substituierte Cyclopentadienone vermögen schließlich auch Triphenylphosphin an das Carbonyl-O-Atom zu addieren<sup>7)</sup>.

Für die Reaktion von metallorganischen Verbindungen mit Tetracyclon (**10**) gibt es in der Literatur sehr viele Beispiele<sup>12)</sup>. Danach wird das Carbanion stets an das Carbonyl-C-Atom, in einigen Fällen auch an C-3 im Ring addiert. Trotzdem schien es uns bei Verwendung eines genügend großen Carbanions nicht aussichtslos, hier auch eine *O*-Addition erzwingen zu können, zumal **10** gegenüber **5** den Vorteil besitzt, nicht so stark oxydierend zu wirken. Allerdings sind hier im ersten Schritt der Addition organische Anionen zu erwarten, die sich nicht direkt, sondern erst nach ihrer Protonierung oder Alkylierung abtrennen und isolieren lassen.

Triphenylmethylithium reagiert nur langsam und unvollständig, so daß selbst nach 8tägigem Rühren die Farbe des Tetracyclons noch nicht verschwunden ist. Zersetzt man mit Wasser, so erhält man zu etwa 50% das eingesetzte **10** zurück, daneben mit etwa 40% Ausbeute das stabile 2.3.4*r*.5*t*-Tetraphenyl-cyclopenten-(2)-on-(1) (**13**)<sup>13)</sup>\*). Seine Bildung deuten wir so, daß sich zunächst das Triphenylmethyl-Anion an das O-Atom der Carbonylgruppe zu **11** addiert hat. Durch Protonierung an C-3 entsteht **12**, das durch Hydrolyse des sehr unbeständigen Triphenylmethyläthers das Keton **13** ergibt.



Diese Annahme wird gestützt durch Versuche, das primäre anionische Additionsprodukt **11** durch die Addition eines Methyl-Kations in ein beständiges Produkt überzuführen. Bei der Zersetzung von **11** mit Methyljodid erhielten wir 4*r*-Methyl-2.3.4*t*.5*c*-tetraphenyl-cyclopenten-(2)-on-(1) (**17**) neben 2*r*.5*c*-Dimethyl-2*t*.3.4.5*t*-tetraphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1) (**14**). **17** war bereits bekannt und in seiner Konstitution gesichert<sup>14)</sup>, während sich die Struktur von **14** aus den analytischen und spektrosko-

\* Anmerkung zur Nomenklatur siehe z. B. E. L. Eliel, J. chem. Educat. **48**, 163 (1971).

<sup>12)</sup> Übersicht: M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli und E. I. Becker, Chem. Reviews **65**, 261 (1965).

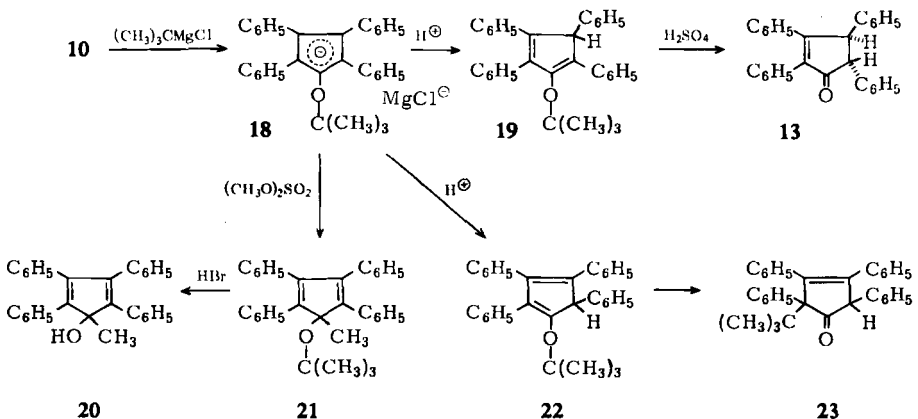
<sup>13)</sup> W. Dilthey und F. Quint, J. prakt. Chem. [2] **128**, 139 (1930); G. Rio und G. Sanz, Bull. Soc. chim. France **1966**, 3775.

<sup>14)</sup> M. J. Gallagher und I. D. Jenkins, J. chem. Soc. [London] C **1969**, 2605.

pischen Daten ergab. Die sterische Zuordnung konnten wir dadurch treffen, daß wir das Keton mit Lithiumalanat zum Alkohol reduzierten, der ebenso wie sein Acetat für die beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen an C-2 und C-5 nur ein einheitliches NMR-Signal liefert. Die  $\text{CH}_3$ -Gruppen befinden sich also wahrscheinlich in der gleichen chemischen Umgebung und sind *cis*-ständig.

Die Bildung von **17** aus **11** dürfte ganz analog der von **13** durch primäre Addition des  $\text{CH}_3$ -Kations an C-3 zu **16** und nachfolgende Hydrolyse zu erklären sein. Für die Entstehung von **14** nehmen wir an, daß – offenbar aus sterischen Gründen – der Angriff des  $\text{CH}_3$ -Kations an C-2 unter Bildung von **15** eintritt, das weiterhin mit Methyljodid zu **14** (und Triphenylmethyljodid) reagiert.

Den unmittelbaren Beweis für einen nucleophilen Angriff eines Carbanions an das O-Atom der Carbonylgruppe von **10** konnten wir mit *tert.*-Butylmagnesiumchlorid führen. Beim Eintragen von festem **10** in die ätherische Grignard-Lösung verschwindet die tiefviolette Farbe sofort. Die gelbe Lösung wurde dann mit wäßrigem Ammoniumchlorid versetzt. Durch Dünnschichtchromatographie erhielten wir drei Fraktionen, die aus etwa 3% **10**, 65% 1-*tert.*-Butyloxy-2.3.4.5-tetraphenyl-cyclopentadien-(1.4) (**19**) und 7% 2-*tert.*-Butyl-2.3.4.5-tetraphenyl-cyclopent-(-3)-on-(1) (**23**) bestanden. Die Konstitution von **19**, das im IR keine Carbonylbande besitzt, ergibt sich auch aus der Ätherspaltung mit verd. Schwefelsäure in Eisessig, bei der 2.3.4*r*.5*t*-Tetraphenylcyclopent-(-2)-on-(1) (**13**) entsteht. Die Bildung von **19** ist nur durch Protonierung des primär entstandenen Additionsproduktes **18** an C-3 zu verstehen. Durch diesen Reaktionsverlauf wird auch der auf S. 1047 geschilderte Reaktionsmechanismus gestützt.



Die Bildung von **23** könnte durch Protonierung von **18** an C-2 zu **22** und eine der Keto-Enol-Umlagerung entsprechende intramolekulare Umlagerung der *tert.*-Butylgruppe erfolgt sein.

Methyliert man die gelbe Reaktionslösung aus **10** und *tert.*-Butylmagnesiumchlorid mit Dimethylsulfat, so läßt sich mit etwa 80% Ausbeute der *tert.*-Butyläther **21** isolieren. Seine Konstitution ergibt sich neben den analytischen und spektroskopischen Daten aus der Spaltung mit Bromwasserstoff/Eisessig, bei der 1-Methyl-2.3.4.5-tetra-

phenyl-cyclopentadien-(2.4)-ol-(1) (**20**) erhalten werden konnte. Offenbar aus sterischen Gründen addiert sich hier das Methyl-Kation nur an C-1 und nicht oder nur in sehr geringem Maße an C-2 oder C-3.

Den Verbindungen **19** oder **22** analoge Substanzen ließen sich hier nicht isolieren.

Mit diesen Versuchen konnte die eingangs gestellte Frage einer Carbonyl-Reaktion im Sinne von **2** für geeignete Beispiele eindeutig positiv beantwortet werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für ihre Unterstützung.

## Beschreibung der Versuche

UV-Spektren wurden mit dem Cary 14 und Beckman DK 2, IR-Spektren mit dem Beckman IR 8 und 33 sowie Perkin-Elmer 521, Massenspektren mit dem Atlas CH 4 und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit dem Varian S 60 A in  $\text{CDCl}_3$  (Tetramethylsilan innerer Standard) aufgenommen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Reaktionsgemische wurden mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie aufgetrennt. Als Träger dienten mit Kieselgel (mit Fluoreszenzindikator) beschichtete Glasplatten, die vor Gebrauch bei  $110^\circ$  zwischen 15 und 60 Min. aktiviert wurden<sup>1)</sup>. Alle Versuche wurden unter Reinst-Stickstoff und bis zur Aufarbeitung unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

[2.4.6-Triaryl-phenoxy]-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborate (**9a, b**): Die nach Thomas<sup>10)</sup> in Äther ausfallenden Phosphoniumtetrafluoroborate **9a, b** werden nach Absaugen in Dichlormethan gelöst. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. kocht man den grauen Rückstand kurz mit absol. Äthanol auf, filtriert und fällt mit viel Äther die licht-, luft- und feuchtigkeitsunempfindlichen Salze aus.

[2.4.6-Tris-(4-methoxy-phenyl)-phenoxy]-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat (**9a**): Ausb. 71%; Zers. ab  $130^\circ$ .

$\text{C}_{45}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{P}]\text{BF}_4$  (760.6) Ber. C 71.06 H 5.04 Gef. C 69.87 H 5.11

IR (Nujol): keine OH- und C=O-Absorptionen;  $1190/\text{cm}$  (P—O—C). — UV ( $\text{CCl}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  261 nm ( $\epsilon$  81 500). —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  6.6–7.7 (m, 29 H); 3.8 (s, 9 H). —  $^{31}\text{P-NMR}$  (in  $\text{CHCl}_3$  gegen 85proz. Phosphorsäure):  $\delta$  65.5.

[3.5-Bis-(4-methoxy-phenyl)-biphenyl-(4)-oxy]-triphenyl-phosphonium-tetrafluoroborat (**9b**): Ausb. 62%; Zers. ab  $115^\circ$  (Schmp.  $120^\circ$ ).

$\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}]\text{BF}_4$  (730.6) Ber. C 72.34 H 4.97 Gef. C 71.04 H 5.07

IR (Nujol): analog **9a**. —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  6.6–7.9 (m, 30 H), 3.8 (s, 6 H).

tert.-Butyl-[2.4.6-tris-(4-methoxy-phenyl)-phenyl]-äther (**8**): Zu einer Suspension von etwa 0.54 g **5** ( $\text{Ar}^1-\text{Ar}^3 = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (4))<sup>9)</sup> in 20 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan tropft man tert.-Butylmagnesiumchlorid aus 0.37 g Magnesium und 1.8 ccm tert.-Butylchlorid in 15 ccm Äther. Nach 30 Min. Rühren zersetzt man mit gesätt. Ammoniumchlorid/Eiswasser. Die getrockneten und eingeeengten organischen Extrakte trennt man auf präparativen Dünnschichtplatten (Laufmittel Benzol). Neben dem als Hauptprodukt anfallenden Phenol **7** ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ (4)) läßt sich mit dem größten  $R_F$ -Wert der tert.-Butyläther isolieren, der sich aus absol. Äthanol/Petroläther umkristallisieren läßt. Ausb. 5%, Schmp.  $146-148^\circ$ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_4$  (468.6) Ber. C 79.46 H 6.88

Gef. C 79.20 H 6.72 Mol.-Gew. 468 (massenspektroskop.)

IR (KBr): keine OH- und C=O-Valenzschwingungsbanden; mögliche C—O—C-Schwingung bei 1250/cm. — UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  266 nm ( $\epsilon$  22800).

**2.3.4r.5t-Tetraphenyl-cyclopenten-(2)-on-(1) (13)**: 5.0 mMol *Triphenylmethylithium* (aus *Triphenylmethan* und *n-Butyllithium*)<sup>1)</sup> in 20 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan werden mit 1.5 g *Tetracyclon* (**10**) in weiteren 20 ccm Dimethoxyäthan versetzt. Nach 2stdg. Kochen unter Rückfluß zersetzt man die dunkelviolette Reaktionslösung in 30 ccm gesätt. Ammoniumchlorid/Eiswasser. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend. Neben Triphenylmethan erhält man etwa 0.80 g ( $\cong$ 54%) *Tetracyclon* zurück. Unterhalb dieser Fraktion läßt sich das *Keton* **13** isolieren, das man aus absol. Äthanol umkristallisieren kann. Ausb. 0.625 g (41.5%), Schmp. 161—163°.

C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>O (386.5) Ber. C 90.12 H 5.74  
Gef. C 90.28 H 5.78 Mol.-Gew. 386 (massenspektroskop.)

IR (KBr): 1685/cm (C=O). — UV (CCl<sub>4</sub>):  $\lambda_{\max}$  297 nm ( $\epsilon$  13600). — NMR:  $\delta$  7.15—7.32 (m, 20 H); 4.55 (d, 5-H, *J*<sub>4,5</sub> 2.5 Hz); 3.74 (d, 4-H, *J*<sub>4,5</sub> 2.5 Hz).

**4r-Methyl-2.3.4t.5c-tetraphenyl-cyclopenten-(2)-on-(1) (17)**: Wie vorstehend gibt man zu 5 mMol *Triphenylmethylithium* 1.0 g *Tetracyclon* (**10**) (fest). Nach 1stdg. Rückflußkochen tropft man 1.62 ccm ( $\cong$ 5 mMol) *Methyljodid* zu und kocht weitere 10 Minuten. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **8**: Laufmittel Petroläther (60—70°)/Chloroform (1.5:1). Mit dem größten *R<sub>F</sub>*-Wert isoliert man Triphenylmethan und mit dem nächst kleineren *R<sub>F</sub>*-Wert nicht umgesetztes *Tetracyclon*. Aus der Fraktion unmittelbar oberhalb der Startlinie läßt sich nach Eluieren mit CCl<sub>4</sub> **17** isolieren. Aus absol. Äthanol/Petroläther (60—70°) erhält man gelbliche Kristalle. Ausb. etwa 30 mg (2.9%), Schmp. 115—118°.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O (400.5) Ber. C 90.00 H 6.00  
Gef. C 89.78 H 6.12 Mol.-Gew. 400 (massenspektroskop.)

IR (Nujol): 1695/cm (C=O). — UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  277.5 nm (11000).

NMR:  $\delta$  6.8—7.4 (m, 20 H, 4 Gruppen); 1.83 (s, 3 H); 4.5 (s, 1 H). Aus dem Vergleich mit **13** folgt die  $\alpha$ -Stellung von H. Die *cis*-Anordnung der Methyl- zur 5-Phenylgruppe ergibt sich aus dem Vergleich mit bekannten Methylverbindungen<sup>14</sup>.

**2r.5c-Dimethyl-2t.3.4.5t-tetraphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1) (14)**: Zu der wie oben mit *Triphenylmethylithium* und 1.5 g *Tetracyclon* (**10**) bereiteten Lösung von **11** tropft man 4.0 ccm ( $\sim$ 8.5 mMol) *Methyljodid*. Nach 1stdg. Kochen unter Rückfluß rührt man noch weitere 4 Stdn. bei Raumtemp. Die Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend. Neben Triphenylmethan mit dem größten *R<sub>F</sub>*-Wert erhält man aus der Fraktion mit dem nächst kleineren *R<sub>F</sub>*-Wert als *Tetracyclon* nach Extrahieren mit Aceton farblose Kristalle des *Ketons* **14**, die sich aus absol. Äthanol umkristallisieren lassen. Ausb. 0.745 g (46%), Schmp. 140—141°.

C<sub>31</sub>H<sub>26</sub>O (414.5) Ber. C 89.82 H 6.32  
Gef. C 89.66 H 6.40 Mol.-Gew. 414 (massenspektroskop.)

IR (KBr): 1750/cm (C=O). — UV (CCl<sub>4</sub>):  $\lambda_{\max}$  261 nm ( $\epsilon$  11600). — NMR:  $\delta$  6.9—7.3 (m, 2 Gruppen, 20 H); 1.82 (s, 6 H). Die *cis*-Stellung folgt aus den NMR-Daten.

**Reduktion von 14**: Aus 320 mg **14** und 200 mg *Lithiumalanat* in Äther erhält man 306 mg (96%) **2r.5c-Dimethyl-2t.3.4.5t-tetraphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(1)**, Schmp. 159—161°.

C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O (416.5) Ber. C 89.38 H 6.78  
Gef. C 89.14 H 6.70 Mol.-Gew. 416 (massenspektroskop.)

IR (KBr): 3550/cm (OH), keine C=O-Absorption. — UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  262 nm ( $\epsilon$  10500).

NMR:  $\delta$  6.95–7.6 (m, 20 H); 1.72 (s, 6 H). Hieraus folgt für die Methylgruppen – auch im Keton **14** – die *cis*-Anordnung, da diese bei der *trans*-Struktur verschiedene Peaks geben sollten.  $\delta$  4.23 (s, 1 H) aliphatisch; 0.84 (s, 1 H) OH (verschwindet bei Acetylierung). Die Absorption dieses Protons bei sehr hohem Feld deutet darauf hin, daß die OH-Gruppe vom Ringstrom eines Benzolringes beeinflußt wird, also auf derselben Seite des Fünfringes liegt wie die Phenylreste.

*2r.5c-Dimethyl-2t.3.4.5t-tetraphenyl-cyclopenten-(3)-yl-acetat*: Aus 50 mg des Alkohols erhält man mit *Acetanhydrid* oder *Acetylchlorid* in *Pyridin* farblose Kristalle des Acetoxy-Derivats. Ausb. 47 mg (92%), Zers. ab 150° (Schmp. etwa 173°).

$C_{33}H_{30}O_2$  (458.6) Ber. C 86.43 H 6.95

Gef. C 86.25 H 6.41 Mol.-Gew. 458 (massenspektroskop.)

IR (KBr): 1738/cm ( $CH_3CO$ ). – UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  259 nm ( $\epsilon$  9550). – NMR:  $\delta$  6.95–7.5 (m, 20 H); 1.93 (s, 6 H), beweist die *cis*-Stellung der  $CH_3$ -Gruppen; 1.15 (s, 3 H)  $CH_3CO$ ; 5.34 (s, 1 H).

*Umsetzung von Tetracyclon (10) mit tert.-Butylmagnesiumchlorid*: Zu einer gerührten Grignard-Suspension aus 0.368 g ( $\cong$  16.5 mg-Atom) *Magnesium* und 1.8 ccm ( $\cong$  16.5 mMol) *tert.-Butylchlorid* in 30 ccm Äther gibt man 2.0 g ( $\cong$  5.2 mMol) *Tetracyclon* (fest) in kleinen Anteilen. Die gelbe Suspension rührt man 1 Stde. bei Raumtemp. und arbeitet wie oben auf, wobei wieder die violette Farbe des Tetracyclons auftritt. Nach Eluieren mit Aceton erhält man als Fraktion mit dem größten  $R_F$ -Wert 60 mg (3%) *Tetracyclon*. Mit dem nächst kleineren  $R_F$ -Wert läßt sich der *Enoläther 19* als Hauptprodukt isolieren (1.5 g = 65%), während das *Keton 23* mit noch kleinerem  $R_F$ -Wert in einer Ausb. von etwa 160 mg (7%) erhalten wird. **19** und **23** lassen sich aus Petroläther/absol. Äthanol umkristallisieren.

*1-tert.-Butyloxy-2.3.4.5-tetraphenyl-cyclopentadien-(1.4) (19)*: Schmp. 163–166°.

$C_{53}H_{30}O$  (442.5) Ber. C 89.55 H 6.83

Gef. C 89.32 H 6.65 Mol.-Gew. 442 (massenspektroskop.)

IR (KBr): weder OH, noch C=O; die Absorptionen bei 1255 und 1065/cm sprechen für eine Enolätherstruktur.

UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  253 nm ( $\epsilon$  29400), 335 (8650). – NMR:  $\delta$  6.9–7.5 (m, 20 H); 2.15 (s, 1 H); 0.84 (s, 9 H).

*2-tert.-Butyl-2.3.4.5-tetraphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1) (23)*: Schmp. 145° (Zers. ab 125°).

$C_{33}H_{30}O$  (442.5) Ber. C 89.55 H 6.83

Gef. C 89.37 H 6.79 Mol.-Gew. 442 (massenspektroskop.)

IR (KBr): 1742/cm (C=O). – UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  260 nm ( $\epsilon$  11200). – NMR:  $\delta$  6.5–7.5 (m, 20 H); 4.9 (s, 1 H); 1.25 (s, 9 H).

*Ätherspaltung von 19*: Die Ätherspaltung wird in Eisessig mit verd. *Schwefelsäure* (1:1) durchgeführt. Man erhält das mit **13** identische *Keton* in etwa 25proz. Ausbeute.

*1-tert.-Butyloxy-1-methyl-2.3.4.5-tetraphenyl-cyclopentadien-(2.4) (21)*: Zu dem wie oben beschriebenen Ansatz aus **10** und *tert.-Butylmagnesiumchlorid* tropft man 1.9 ccm ( $\cong$  20 mMol) *Dimethylsulfat*, kocht kurz auf und rührt bei Raumtemp. noch etwa 2 Stdn. Die Aufarbeitung erfolgt analog **8**. Neben Spuren von Verunreinigungen erhält man nach Eluieren mit Aceton den *Äther 21* in farblosen Kristallen, die aus Methanol/Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 1.85 g (78%), Zers. ab 153° (Schmp. etwa 180°).

$C_{34}H_{32}O$  (456.6) Ber. C 89.43 H 7.06

Gef. C 89.18 H 6.98 Mol.-Gew. 456 (massenspektroskop.)



IR (KBr): keine OH- oder C=O-Absorption. — UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\max}$  256 nm ( $\epsilon$  19100), 345 (9360). — NMR:  $\delta$  6.9–7.5 (m, 20 H); 3.86 (s, 3 H); 0.78 (s, 9 H).

*Ätherspaltung von 21*: Die Ätherspaltung wird in Acetanhydrid mit 48proz. Bromwasserstoffsäure/Eisessig (1 : 1) durchgeführt. Nach Aufarbeitung über präparative Dünnschichtplatten (Laufmittel Petroläther/ Aceton 4.5 : 1) erhält man das 1-Methyl-2.3.4.5-tetraphenylcyclopentadien-(2.4)-ol-(1) (**20**), Ausb. etwa 28%, als gelbe Kristalle. Die experimentellen Daten stimmen mit den Literaturangaben<sup>15)</sup> überein. Die geringe Ausb. ist darin begründet, daß die Methylverbindung durch intramolekulare Wasserabspaltung leicht in das entsprechende Fulven-Derivat übergeht.

<sup>15)</sup> W. Dilthey und P. Huchtemann, J. prakt. Chem. **154**, 238 (1940); N. O. V. Sonntag, S. Linder, E. I. Becker und P. E. Spoerri, J. Amer. chem. Soc. **75**, 2283 (1953).