

Carben-Reaktionen, IV¹⁾

Addition von Dimethoxycarben an C—C-Mehrfachbindungen

Reinhard W. Hoffmann*), Werner Lilienblum und Brigitte Dittrich

Institute für Organische Chemie der Universität Marburg/Lahn
und der Technischen Hochschule Darmstadt

Eingegangen am 24. Mai 1974

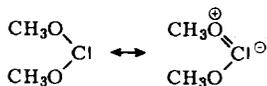
Dimethoxycarben (**1**) addiert an Fumar- oder Maleinester unter Bildung von 3,3-Dimethoxycyclopropan-*trans*-1,2-dicarbonester (**6**). Bei der Addition an Styrol-Derivate entstehen ebenfalls 3,3-Dimethoxycyclopropane, während mit Acetylendicarbonester, Phenylacetylen oder Diphenylketen 1:2-Addukte unterschiedlicher Struktur resultieren.

Carbene Reactions, IV¹⁾

Addition of Dimethoxycarbene to C—C Multiple Bonds

Dimethoxycarbene (**1**) adds to diethyl fumarate or maleate to form diethyl 3,3-dimethoxycyclopropane-*trans*-1,2-dicarboxylate (**6**). Addition to styrene derivatives yields similarly 3,3-dimethoxycyclopropanes, whereas addition to acetylenedicarboxylate, phenylacetylene or diphenylketene led to 1:2-adducts of varying structure.

Elektrophile Carbene werden normalerweise durch Addition an Olefine, z. B. an Cyclohexen ^{2a)}, nachgewiesen. Das resonanzstabilisierte Difluorcarben addiert ebenfalls an Olefine ^{2b)}, während sich Dimethoxycarben (**1**) weder an Cyclohexen, noch an Keten-diäthylacetal oder Acrylester addieren ließ³⁾. Offensichtlich ist die Elektrophilie von **1** durch nachstehende Resonanz so weit herabgesetzt, daß **1** den nucleophilen Carbenen näher stehen dürfte und sich damit, wenn überhaupt, eher an elektrophile Mehrfachbindungssysteme addieren sollte. Ein Indiz dafür ist die Addition von **1** an Isocyanate und Isothiocyanate zu 1,3-Dipolen¹⁾, eine Reaktion, mit deren Hilfe sich die Bildung von **1** bei der Thermolyse des 7,7-Dimethoxynorbordnadiens **2** sichern ließ. Hier berichten wir über Versuche, **1** an elektrophile Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen zu addieren⁴⁾.

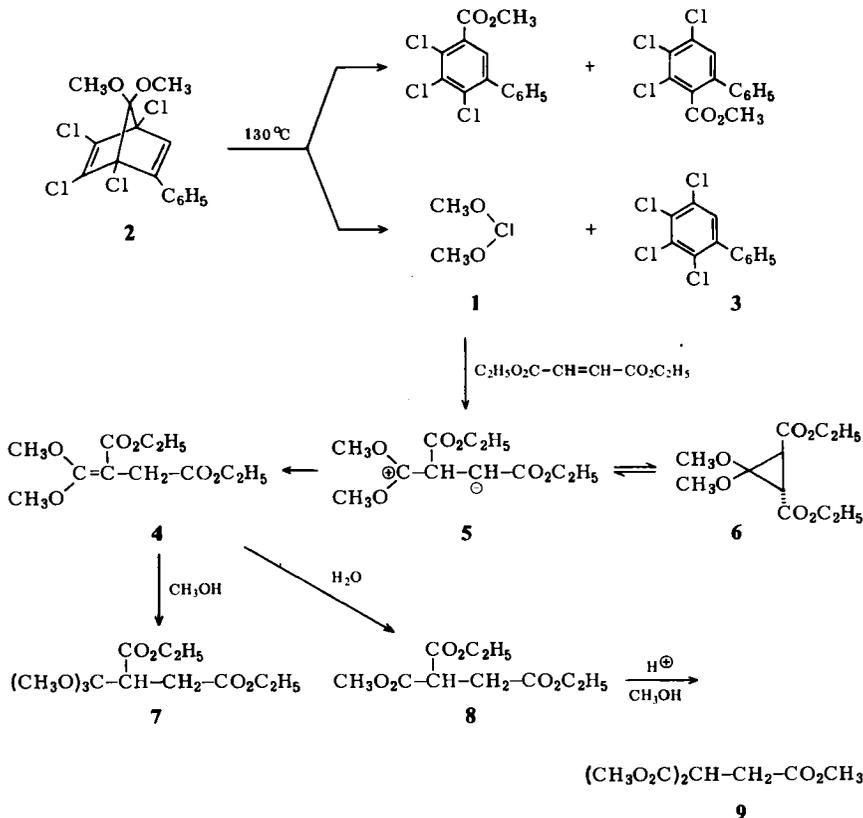
**1**

*) Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, D-3550 Marburg/L., Lahnberge.

1) III. Mittel.: R. W. Hoffmann, K. Steinbach und B. Dittrich, Chem. Ber. **106**, 2174 (1973).2) W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1971; — ^{2a)} S. 302; — ^{2b)} S. 314.3) D. M. Lemal, E. P. Gosselink und S. D. McGregor, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 582 (1966).4) Einige Ergebnisse wurden bereits in einer Zusammenfassung⁵⁾ mitgeteilt.5) R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **83**, 595 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 529 (1971).

Fumar- und Maleinester

Da sich eine Reihe nucleophiler⁶⁾ Carbene, wie Cycloheptatrienyliden⁷⁾, Diphenylcyclopropenyliden⁸⁾, Methoxycarbene⁹⁾ oder Siloxycarbene¹⁰⁾ erfolgreich mit Fumar- bzw. Maleinester abfangen lassen, untersuchten wir zunächst die Thermolyse von **2** in einem zwanzigfachen Überschuß an Fumarsäure-diäthylester, die als Hauptprodukt 2-(Dimethoxymethylen)bernsteinsäure-diäthylester (**4**) ergab. Daneben entstanden durch partielle Hydrolyse bei der Aufarbeitung geringe Mengen an **7** und **8**.



Wegen der Dualität der Zerfallswege von **2**⁵⁾ ist es sinnvoller, die Ausbeute an **4** (65%) auf gebildetes **3** und damit auf die Menge an freigesetztem Carben zu beziehen und nicht auf **2** (25%). Eine entsprechende Pyrolyse in Maleinsäure-diäthylester lieferte 79% **4** (bezogen auf **3**).

⁶⁾ L. W. Christensen, E. E. Waali und W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 2118 (1972).

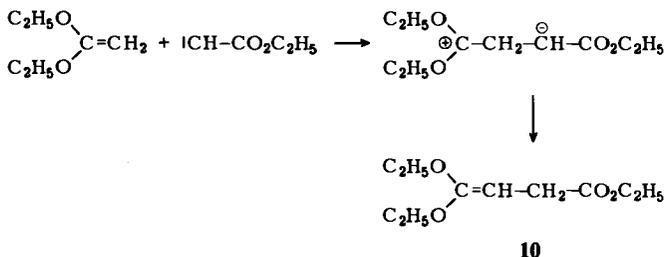
⁷⁾ W. M. Jones und C. L. Ennis, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6391 (1969); T. Mukai, T. Nakazawa und K. Isobe, Tetrahedron Lett. **1968**, 565; R. A. La Bar und W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2359 (1973).

⁸⁾ W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Wells jr. und E. W. Lester, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 1849 (1968).

⁹⁾ R. J. Crawford und R. Raap, Can. J. Chem. **43**, 356 (1965); A. G. Brook und P. J. Dillon, ebenda **47**, 4347 (1969); vgl. auch K. H. Dötz und E. O. Fischer, Chem. Ber. **105**, 1356 (1972), und J. A. Connor und J. P. Lloyd, J. C. S. Perkin I **1973**, 17.

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein Ansatz hydrolytisch aufgearbeitet und das unmittelbar anfallende **8** mit Methanol zu **9** umgeestert, das anhand einer unabhängig¹¹⁾ bereiteten Probe identifiziert wurde. Weiterhin ließ sich **7** durch Addition von Methanol an **4** gewinnen.

Die Entstehung von **4** läßt sich mit einer Addition von **1** an Fumar- bzw. Maleinester zum nicht oktetstabilisierten 1,3-Dipol **5** deuten, der dann eine 1,2-Verschiebung eines Protons erleidet. Dafür spricht die Bildung von **10** bei der Cu-katalysierten Zersetzung von Diazoessigester in Keten-diäthylacetal¹²⁾, die über einen zu **5** analogen 1,3-Dipol formuliert wurde.



Derartige 1,2-Protonen-Verschiebungen wurden mehrfach diskutiert¹³⁾ und dürften als nicht konzertierte Vorgänge¹⁴⁾ vermutlich säurekatalysiert ablaufen.

Zweifellos sollte dem 1,3-Dipol **5** auch ein Ringschluß zu **6** offen stehen: So zeigte das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung vor der Aufarbeitung Singulettts bei $\tau = 7.40$ und 6.62 im Verhältnis 1:3, die auf **6** zurückzuführen sind. Deswegen wurde die Thermolyse von **2** in einem nur 50proz. Überschuß an Fumarester wiederholt, so daß dank der geringeren thermischen Belastung bei der fraktionierenden Destillation bis zu 70% an **6** (bezogen auf **3**) erhalten wurden. Anhand der ¹H-NMR-Spektren ließ sich zeigen, daß **6** beim Erhitzen in Gegenwart von geringen Mengen Säure zu **4** isomerisiert (vgl. Lit. 7,8). Es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, ob **6** nicht nur säurekatalysiert, sondern auch rein thermisch über **5** in **4** umgewandelt wird. Eine derartige polare Ringöffnung eines Cyclopropanringes wurde bisher nur in solchen Fällen beobachtet, in denen Substituenten die entstehenden Ladungen ausreichend stabilisieren¹⁵⁾. Dies dürfte auch auf **6** bzw. **5** zutreffen.

Eine entsprechende Thermolyse von **2** in Maleinsäure-diäthylester lieferte ebenfalls **6** und nicht die erwartete *cis*-Verbindung. Dabei schwankten die Ausbeute τ an **6** je nach der thermischen Belastung während Reaktion und Aufarbeitung zwischen 50 und 80% (bezogen auf **3**) bei Gesamtausbeuten (**4** + **6**) von 80–92%.

¹⁰⁾ A. G. Brook, H. W. Kucera und R. Pearce, Can. J. Chem. **51**, 2869 (1973); **49**, 1618 (1971).

¹¹⁾ C. A. Bischoff, Liebigs Ann. Chem. **214**, 38 (1882); Ber. Deut. Chem. Ges. **29**, 966 (1896).

¹²⁾ M. F. Dull und P. G. Abend, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2588 (1959); vgl. aber E. Wenkert, R. A. Mueller, E. J. Reardon jr., S. S. Sathe, D. J. Scharf und G. Tosi, ebenda **92**, 7428 (1970), Fußnote 40.

¹³⁾ L. Zirngibl, T. Wagner-Jauregg, C. W. Paris, Q. Ahmed und E. Pretsch, Chimia **25**, 227 (1971); L. Zirngibl, T. Wagner-Jauregg und E. Pretsch, Tetrahedron **27**, 2203 (1971).

¹⁴⁾ D. S. Kemp, J. Org. Chem. **36**, 202 (1971).

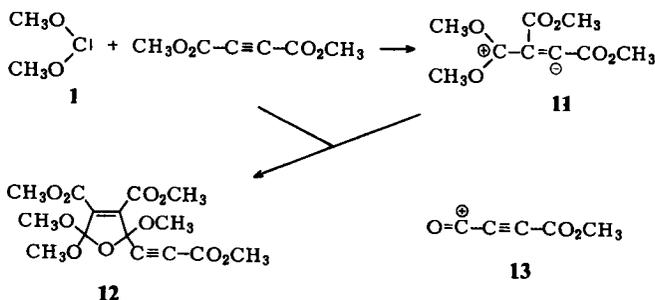
¹⁵⁾ E. W. Yankee, F. D. Badaea, N. E. Howe und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4210 (1973).

Die überwiegende oder ausschließliche Bildung des *trans*-konfigurierten **6** aus Maleinester entspricht Beobachtungen bei der Addition von Cycloheptatrienyliden⁷⁾ bzw. Diphenylcyclopropenyliden⁸⁾ an Maleinester. Diese Epimerisierung kann mechanistisch signifikante, aber auch triviale Gründe haben. Zum einen könnte das Carben selektiv mit dem im eingesetzten Maleinester zu 3.1% als Verunreinigung vorhandenen Fumarester reagieren¹⁶⁾. Bei unseren Ansätzen ist aber die verfügbare Menge an Fumarester zu gering, um die erhaltene Ausbeute an **6** zu erzielen. Des weiteren könnte die Addition des Carbens an Maleinester zum 1,3-Dipol **5** reversibel sein, so daß das Carben eine Isomerisierung von Malein- in Fumarester katalysiert¹⁷⁾. Jedoch enthielt der nach der Reaktion zurückgewonnene Maleinester wie zuvor 3.1% Fumarester. Dies schließt eine Reversibilität des Schrittes **1** → **5** aus. Es liegt deswegen nahe, **5** als notwendige Zwischenstufe auf dem Wege zu **6** zu formulieren, da auf der Stufe **5** die Estergruppen nicht mehr räumlich fixiert sind.

Solange allerdings die **6** entsprechende *cis*-Verbindung und ihre thermische Stabilität unbekannt sind, kann eine unmittelbare Addition von **1** an Maleinester zu *cis*-**6**, gefolgt von einer raschen Epimerisierung über **5** zu *trans*-**6**, nicht ausgeschlossen werden. In der Absicht, *cis*-**6** auf direktem Wege zu gewinnen, wurde **2** in Maleinsäureanhydrid bzw. *N*-Phenylmaleinimid erhitzt, ohne daß ein Addukt erhalten wurde.

Acetylen-Derivate

Nach Erhitzen von **2** in *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* gewann man durch Säulenchromatographie neben dem Tetrameren des Acetylendicarbonesters und Mellitsäure-methylester als Trimerem 30–40% (bezogen auf **3**) eines einheitlichen 1:2-Adduktes, dem aufgrund der IR-Bande bei 2260 cm⁻¹, des NMR-Spektrums (4 Methoxyl-Signale der Intensität 2:1:1:2) und des Massenspektrums (M⁺ – OCH₃; M⁺ – CH₃O₂C – C≡C –) die Struktur **12** zugeschrieben wurde.



Ebenso erscheint im Massenspektrum von **12** – allerdings schwach – wie in dem des analogen Isonitril-Addukts¹⁸⁾ das charakteristische Signal des Fragments **13**. Bei der Verseifung verbrauchte **12** 2.8 Äquivalente Base, bei der Mikrohydrierung nahm es 3.1 Äquivalente Wasserstoff auf.

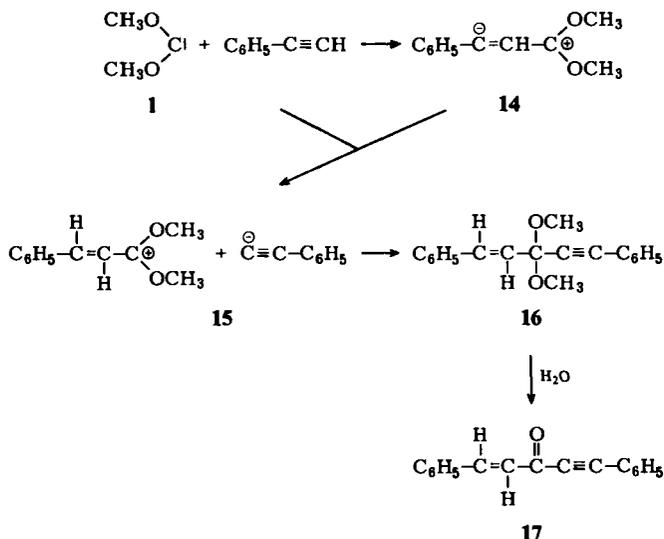
¹⁶⁾ Cycloheptatrienyliden reagiert mit Fumarester 140mal rascher als mit Maleinester; W. M. Jones, B. N. Hamon, R. C. Joines und C. L. Ennis, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3909.

¹⁷⁾ T. Nakai und M. Okawara, *J. C. S. Chem. Commun.* **1970**, 907; K. H. Dötz und E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **105**, 1356 (1972); H. D. Hartzler, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 4379 (1973); vgl. auch U. Schöllkopf und E. Wiscott, *Liebigs Ann. Chem.* **694**, 44 (1966).

¹⁸⁾ E. Winterfeldt, D. Schumann und H. J. Dillinger, *Chem. Ber.* **102**, 1656 (1969).

Die primäre Addition von **1** an den Acetylendicarbonester dürfte ähnlich der anderer nucleophiler Carbene¹⁷⁾ zunächst zu einem 1,3-Dipol **11** führen. Die ungewöhnliche Addition der zweiten Molekel Acetylendicarbonester über die Carbonylgruppe deutet eher auf einen polaren Prozeß als auf eine synchrone Cycloaddition hin.

Auch bei der Thermolyse von **2** in *Phenylacetylen* resultierte ein 1:2-Addukt **16**, dessen Hydrolyseprodukt 1,5-Diphenyl-1-penten-4-in-3-on (**17**) nach Säulenchromatographie mit 50% Ausbeute (bezogen auf **3**) isoliert wurde. **17** wurde anhand der Spektren und durch Vergleich seines Schmelzpunktes mit dem Literaturwert¹⁹⁾ identifiziert.



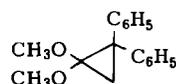
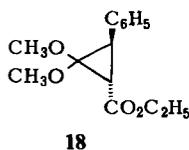
Wiederum dürfte zunächst ein 1,3-Dipol **14** entstehen, der mit weiterem Phenylacetylen aber wegen dessen geringer dipolarophiler Aktivität und des sauren Wasserstoffs in einer Säure-Basen-Reaktion zum Ionenpaar **15** führt, das dann zum Produkt **16** kombiniert.

Styrol-Derivate

Da **1** an Fumarester, nicht aber an Acrylester addiert³⁾, wurde als Abfänger intermediärer Reaktivität *Zimtsäure-äthylester* eingesetzt. Nach der Thermolyse von **2** in Zimtester zeigte die Reaktionslösung im ¹H-NMR die für das Addukt **18** zu erwartenden Signale. Dieses konnte durch Destillation angereichert werden, jedoch nicht ganz von anhaftenden Folgeprodukten und **3** befreit werden²⁰⁾. Die Ausbeute an **18** war mit ca. 20% (bezogen auf **3**) vergleichsweise gering.

¹⁹⁾ D. Nightingale und F. T. Wadsworth, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 1181 (1947).

²⁰⁾ Die *trans*-Anordnung der Phenyl- und Estergruppen in **18** ist nicht gesichert, aber aufgrund der Kopplungskonstante der beiden Cyclopropylprotonen von 7 Hz und in Analogie zu **6** wahrscheinlich.

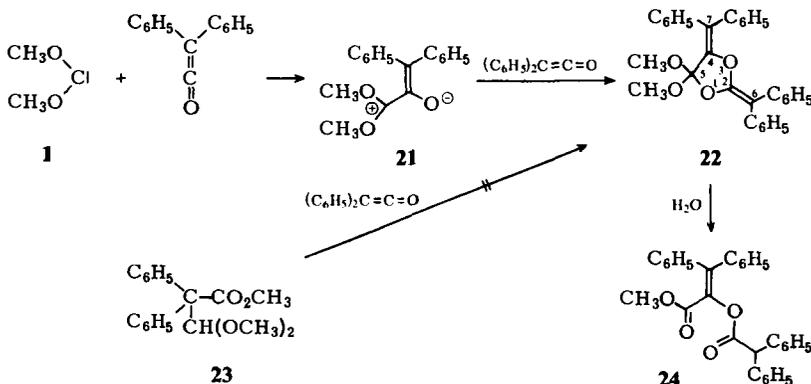


	R	% (bez. auf 3)
19 a	H	35
b	Cl	≈ 25
c	OCH ₃	≈ 15

Höhere Adduktausbeuten resultierten bei der Thermolyse von **2** in *Styrol*, die 35% (bezogen auf **3**) **19 a** ergab, das die in der Literatur²¹⁾ beschriebenen spektroskopischen Daten aufwies. In gleicher Weise gelangte man zu **19 b** und **c**. Da die eingesetzten Styrole bei der Reaktion in erheblichem Umfang polymerisierten, hatte es keinen Sinn, die Selektivität von **1**, wie die des Cycloheptatrienylidens⁶⁾, durch Konkurrenzversuche an Styrol-Derivaten zu bestimmen. Dagegen verlief die Addition von **1** an *1,1-Diphenyläthylen* zu **20** problemlos. Dies zeigt, daß Styrol-Derivate im Gegensatz zu nicht aktivierten Olefinen durchaus in der Lage sind, **1** unter Bildung von 1,1-Dimethoxycyclopropanen zu addieren.

Diphenylketen

Ein weitaus elektrophileres Derivat des Styrols ist das Diphenylketen, an das sich z. B. das nucleophile *Wanzlick*-Carben zu einem isolierbaren 1,3-Dipol addiert²²⁾. Nach Thermolyse von **2** in Diphenylketen ließen sich 70% (bezogen auf **3**) eines 1:2-Adduktes isolieren, dem wir Struktur **22** zuschreiben.



Die Verbindung zeigte im IR-Spektrum keine Carbonyl-Absorption, sondern eine Enoläther-Bande bei 1640²³⁾ und eine Ketenacetal-Bande bei 1680 cm^{-1} ²⁴⁾. Im ¹³C-NMR erkennt man vier olefinische Kohlenstoffatome, während Signale für eine

²¹⁾ T. C. Shields und P. D. Gardner, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 5425 (1967).

²²⁾ M. Regitz, J. Hocker und B. Weber, Angew. Chem. **82**, 394 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 375 (1970).

²³⁾ Vgl. L. Feiler und R. Huisgen, Chem. Ber. **102**, 3428 (1969).

²⁴⁾ Vgl. A. Hassner, M. J. Haddadin und A. B. Levy, Tetrahedron Lett. **1973**, 1015, und frühere Arbeiten.

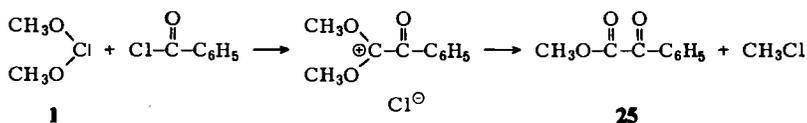
Carbonyl-Gruppe bzw. ein weiteres quartäres Kohlenstoff-Atom fehlen²⁵⁾. Bei der katalytischen Hydrierung wurden 2.1 Äquivalente Wasserstoff aufgenommen. Durch Einwirkung von Wasser wurde die Ketenacetal-Funktion von **22** zu **24** hydrolysiert, wie das ¹H-NMR- und IR-Spektrum (1750, 1735 cm⁻¹) erkennen ließen.

Prinzipiell können aus **1** vier isomere 1:2-Addukte an Diphenylketen²³⁾ entstehen, die, je nachdem, ob das Keten über die C=C- oder C=O-Gruppe gebunden wird, zwei²⁶⁾, eine²⁷⁾ oder, wie **22**, keine Carbonylgruppe^{24,28)} mehr enthalten. Bei der Bildung von Diphenylketen-Addukten wird die erste Molekel meist über die C=O-Gruppierung eingebaut²⁹⁾, weil in den zwitterionischen Zwischenstufen (vgl. **21**) der Sauerstoff eine größere negative Ladungsdichte als der Kohlenstoff trägt. Bei nachfolgenden 1,3-³⁰⁾ oder 1,4-dipolaren Cycloadditionen^{23,31)} wird Diphenylketen als Dipolarophil bevorzugt über die C=C-Einheit aufgenommen. Jedoch bedingen sterische Effekte^{24,32)} ebenso wie polare Effekte³²⁾ eine Verschiebung zugunsten eines Ringschlusses über die C=O-Gruppierung. Beides trifft im Falle der Addition von **1** an Diphenylketen zu.

Da die 1:2-Addukte von **1** an Isocyanate¹⁾ auch ausgehend von Orthoameisensäureestern bzw. 1:1-Addukten aus Orthoestern und Isocyanaten entstehen, prüften wir, ob **22** nicht auch aus Orthoameisensäure-trimethylester und Diphenylketen zugänglich ist. Das resultierende 1:1-Addukt **23**³³⁾ ließ sich bei 130°C jedoch nicht weiter mit Diphenylketen umsetzen.

Benzoylchlorid

Die glatte Addition von **1** an Diphenylketen deutet an, daß **1** auch acylierbar sein sollte. Nach der Thermolyse von **2** in Benzoylchlorid erhielt man 18% (bezogen auf **2**; 37%, bezogen auf **3**) an Phenylglyoxylsäure-methylester (**25**), der über das 2,4-Dinitrophenylhydrazon identifiziert wurde.



Diese Reaktion, bei der mit **1** als Synthone eine Estergruppe nucleophil eingeführt wurde, legt nahe, andere „nucleophile Substitutionen“ mit **1** zu versuchen.

Bei der Thermolyse von **2** in α -Bromacetophenon oder Styroloxid ließen sich jedoch keine Substitutionsprodukte gewinnen.

²⁵⁾ Vgl. J. B. Stothers, L. J. Danks und J. F. King, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2551.

²⁶⁾ Vgl. I. Ugi und K. Rosendahl, *Chem. Ber.* **94**, 2233 (1961).

²⁷⁾ Vgl. T. Minami, K. Yamataka, Y. Ohshiro, T. Agawa, N. Yasouka und N. Kasai, *J. Org. Chem.* **37**, 3810 (1972); S. Toppet, G. L'Abbé und G. Smets, *Chem. Ind. (London)* **1973**, 1110; M. J. Haddadin und A. Hassner, *J. Org. Chem.* **38**, 2650 (1973).

²⁸⁾ W. G. Bentrude, W. D. Johnson und W. A. Khan, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 3058 (1972); F. P. Woerner, H. Reimlinger und R. Merényi, *Chem. Ber.* **104**, 2786 (1971).

²⁹⁾ Vgl. H. Ulrich, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, Academic Press, New York 1967.

³⁰⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963), und zwar S. 606; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 565 (1963).

³¹⁾ R. Huisgen, *Z. Chem.* **8**, 290 (1968), und zwar S. 295.

³²⁾ J. P. Gouesnard, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **277**, 883 (1973).

³³⁾ Vgl. H. Staudinger und G. Rathsam, *Helv. Chim. Acta* **5**, 645 (1922).

Diese Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Unser Dank gilt ebenso der *Deutschen Shell-Chemie GmbH* und der *BASF-AG* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil³⁴⁾

1. Thermolyse von 2 in Fumarsäure-diäthylester

Eine Lösung von 30 g (82 mmol) **2** in 200 ml Fumarsäure-diäthylester wurde während 2.5 h zu 50 ml Fumarsäure-diäthylester getropft, die unter trockenem Stickstoff auf 135 bis 140°C erhitzt wurden. Nach einer weiteren h bei dieser Temp. wurde der überschüss. Fumarester i. Vak. über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen unter Feuchtigkeitsausschluß abdestilliert. Der Rückstand wurde mit 20 ml Tetrachlorkohlenstoff in eine Destillationsapparatur übergeführt und über eine 30-cm-Mikrospaltrohrkolonne fraktioniert.

a) *Bestimmung des 2,3,4,5-Tetrachlorbiphenyls (3)*: Nach der Fraktionierung wurde ein aliquoter Teil (1.00 g) des Destillationsrückstandes in wenig Petroläther (40–60°C) aufgenommen und über eine 40-cm-Säule mit Kieselgel (0.05–0.2 mm) mit diesem Solvens chromatographiert. Dabei wurden 350 mg (38%) **3** erhalten. Durch weitere Elution mit Äther gewann man 625 mg (62%) der Trichlorbiphenylcarbonsäure-methylester.

b) *2-(Dimethoxymethylen)bernsteinsäure-diäthylester (4)*: Bei der fraktionierenden Destillation des oben beschriebenen Ansatzes erhielt man nach Vorfraktionen im Bereich von 86–119°C/2.5 Torr, die neben **4** auch **7** und **8** enthielten, im Bereich von 119–138°C/2.5 Torr Fraktionen, die im wesentlichen aus **4** bestanden (Sdp. 129–130°C/2.5 Torr). Die Zusammensetzung von Mischfraktionen wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Ausbeuten: **4** 65%, **8** 7%, **7** 3%.

4: IR (Film): 3490, 1740, 1640 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.00 (q, CH₂), 6.02 (q, CH₂), 6.15 (s, CH₃O), 6.38 (s, CH₃O), 6.93 (s, CH₂), 8.78 (t, CH₃).

C₁₁H₁₈O₆ (246.3) Ber. C 53.63 H 7.32 Gef. C 53.60 H 7.34

c) 2-Methoxycarbonylbernsteinsäure-diäthylester (8)

α) *Aus 4*: 3.0 g einer unter b) erhaltenen Mischfraktion, die im wesentlichen aus **4** bestand, wurde in 30 ml wäbr. Äther mit einem Tropfen Salzsäure für 2 d belassen. Durch Fraktionierung an einer 15-cm-Mikrospaltrohrkolonne gewann man neben Mischfraktionen 0.3 g **8**, das mit nachstehend gewonnener Substanz identisch war.

β) *Aus der Pyrolyse von 2*: Bei einem wie oben durchgeführten Thermolyseansatz wurde nach Abdestillation des Fumaresters der Rückstand mit 18 ml Äthanol und 2 ml Wasser versetzt, worauf im Kühlschrank die aromatischen Produkte weitgehend auskristallisierten. Nach Filtration wurde an einer 30-cm-Spaltrohrkolonne bei 1.5 Torr fraktioniert. Die im Bereich von 95–119°C übergehenden Fraktionen bestanden im wesentlichen aus **8** (14.3 mmol, 46%). Durch Feinfraktionierung an einer 15-cm-Spaltrohrkolonne bei 12 Torr gewann man eine Reifraktion von **8** vom Sdp. 136–137°C.

IR (Film): 3470, 1740 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 5.83 (q, CH₂), 5.92 (q, CH₂), 6.28 (s, CH₃O), 6.33 (t, CH), 7.24 (d, CH₂), 8.75 (t, CH₃), 8.77 (t, CH₃).

C₁₀H₁₆O₆ (232.3) Ber. C 51.72 H 6.95 Gef. C 51.13, 52.41 H 7.16, 6.86

d) *2-Methoxycarbonylbernsteinsäure-dimethylester (9)*: 4.5 g (19 mmol) **8** wurden in 30 ml Methanol mit 0.5 ml konz. Schwefelsäure 2.5 d unter Rückfluß gekocht. Nach Abziehen des

³⁴⁾ Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. Die Ausbeuten aller Reaktionen von **1** beziehen sich auf die Menge an freigesetztem **1**, d. h. die des entstandenen **3**.

Methanols wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert und die organische Phase in 30 ml Äther aufgenommen. Die wäßr. Phase wurde noch 3 mal mit je 20 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Äthers über eine 15-cm-Spaltrohrkolonne fraktioniert. Die zwischen 111 und 120°C/5 Torr übergehenden Fraktionen enthielten laut ¹H-NMR noch Äthoxylgruppen. Deswegen wurden sie präparativ an einer 3.6 m × 0.95-cm-Säule mit 10% DC 550 auf C-22-Firebrick 42–60 mesh bei 160°C mit 200 ml N₂/min aufgetrennt. Das gewonnene **9** zeigte den Schmp. 30–31.5°C.

IR (Film): 3490, 3020, 2990, 2880, 1750 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 6.32 (s, CH₃O), 6.34 (t, CH), 6.40 (s, CH₃O), 7.23 (d, CH₂).

C₈H₁₂O₆ (204.2) Ber. C 47.07 H 5.92 Gef. C 47.09 H 5.97

Zum Vergleich wurden 23.6 g (96 mmol) 2-Äthoxycarbonylbernsteinsäure-diäthylester¹¹⁾ in 250 ml Methanol mit 5 ml konz. Schwefelsäure wie oben umgeestert: Aus der Äther-Lösung konnten 10.7 g (55%) **9** vom Schmp. 31–32.5°C kristallisiert werden, die in den Spektren und im Misch-Schmp. mit obiger Substanz übereinstimmte.

e) 2-(Trimethoxymethyl)bernsteinsäure-diäthylester (**7**): 2.5 g (10 mmol) **4** wurden in 10 ml wasserfreiem Methanol zunächst 3.5 h unter Rückfluß erhitzt, dann nach Versetzen mit einer Spur wasserfreier Phosphorsäure einen Tag bei Raumtemp. belassen. Nach Abdestillieren des Methanols wurde mit Sodalösung neutralisiert und das Gemisch 3 mal mit 30 ml Äther extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde die ätherische Lösung vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand an einer 15-cm-Spaltrohrkolonne feinfractioniert: Im Bereich 90–92°C/0.5 Torr wurden eine Reinfraction von **7** und drei leicht verunreinigte Fraktionen von **7**, insgesamt 2.4 g (85%), erhalten.

IR (Film): 3000, 2870, 1750 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 5.97 (q, CH₂), 6.03 (q, CH₂), 6.77 (s, CH₃O), 6.7–7.8 (ABX-Multiplett, J_{AB} = 17, J_{AX} = 10, J_{BX} = 4 Hz, CH, CH₂), 8.76 (t, CH₃), 8.80 (t, CH₃).

C₁₂H₂₂O₇ (278.3) Ber. C 51.79 H 7.97 Gef. C 51.74 H 7.75

f) 3,3-Dimethoxycyclopropan-trans-1,2-dicarbonensäure-diäthylester (**6**): Zu 20.6 g (120 mmol) Fumarsäure-diäthylester, die unter Stickstoff bei 125°C gerührt wurden, gab man während 1 h 29.3 g (80 mmol) feingepulvertes **2** in kleinen Portionen. Nach einer weiteren h bei 125°C wurde das Reaktionsgemisch während 2 h über eine 30-cm-Spaltrohrkolonne fraktioniert. Aus den ¹H-NMR-Spektren der Fraktionen ergab sich die Anwesenheit von 4.7 g (70%) **6** und 1.8 g (27%) **4**. Die Fraktion 102–108°C/1.3 Torr wurde aus Petroläther (60–70°C) umkristallisiert und ergab 1.50 g (6.1 mmol) **6** vom Schmp. 45–46°C.

IR (KBr): 3060, 2980, 2940, 2840, 1730 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 5.88 (q, CH₂), 6.64 (s, CH₃O), 7.40 (s, CH), 8.75 (t, CH₃).

C₁₁H₁₈O₆ (246.3) Ber. C 53.63 H 7.32 Gef. C 53.75 H 7.29

2. Thermolyse von **2** in Maleinsäure-diäthylester

Wie unter 1. beschrieben, wurden 30 g (82 mmol) **2** in Maleinsäure-diäthylester umgesetzt, der zwischen 3 und 4% Fumarsäure-diäthylester enthielt. Durch analoge fraktionierende Destillation gewann man teils als Reinfractionen, teils als Mischfraktionen insgesamt 5.58 g (79%) **4**, 0.44 g (6%) **8** und 0.09 g (1%) **7**.

a) 3,3-Dimethoxycyclopropan-trans-1,2-dicarbonensäure-diäthylester (**6**): Zu 5.16 g (30 mmol) Maleinsäure-diäthylester wurden bei 145°C unter Rühren und Schutzgas während 1.25 h 7.32 g (20 mmol) feingepulvertes **2** in kleinen Portionen gegeben. Nach 0.5 h bei dieser Temp. wurden die Produkte über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne bei 0.2 Torr fraktioniert.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des bei $61-82^\circ\text{C}$ erhaltenen Destillats und des Destillationsrückstandes zeigte die Anwesenheit von 0.18 g (11%) **4** und von 1.27 g (81%) **6** an.

b) *Isomerisierung von Maleinsäure-diäthylester in Fumarsäure-diäthylester*: Eine Lösung von 3.66 g (10 mmol) **2** in 5.16 g (30 mmol) Maleinsäure-diäthylester, der laut Gaschromatogramm 3.1% Fumarsäure-diäthylester enthielt, wurde langsam auf 130°C erwärmt und 1 h bei dieser Temp. gehalten. Danach wurde der nicht umgesetzte Maleinester zunächst bei 11 Torr, dann bei 0.3 Torr und $56-80^\circ\text{C}$ möglichst vollständig abdestilliert. Die gaschromatographische Untersuchung an einer $93\text{ m} \times 0.025\text{-cm}$ -Kapillarsäule mit Carbowax 20M bei 160°C und 2.7 at Helium zeigte die Anwesenheit von 3.1% Fumarsäure-diäthylester. In einem anderen Versuch, bei dem 9.77 g (27 mmol) **2** in 5.16 g (30 mmol) isomerenfreiem Maleinsäure-diäthylester auf 160°C erhitzt wurden, ließ sich im abdestillierten Maleinsäure-diäthylester kein Fumarsäure-diäthylester nachweisen.

c) *Isomerisierung von 6 in 4*: 50 mg einer Mischfraktion, die neben **6** als Hauptmenge noch etwas **7**, **8** und Maleinsäure-diäthylester enthielt, wurde mit einem Körnchen wasserfreier Trichloressigsäure versetzt. Nach 24 d bei Raumtemp. hatte sich laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Zusammensetzung der Mischung nicht verändert. Darauf wurde die Probe unter trockenem Stickstoff 1 h auf 100°C erhitzt. Die Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zeigte, daß sich ca. 80% von **6** in **4** umgewandelt hatten, dessen Signale neu auftauchten, während die Signale der anderen Komponenten unverändert blieben.

3. Thermolyse von **2** in Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Zu 10 ml Acetylendicarbonsäure-dimethylester, der bei $130-140^\circ\text{C}$ unter Stickstoff gerührt wurde, tropfte man eine Lösung von 9.0 g (25 mmol) **2** in 20 ml des Dimethylesters. Nach einer weiteren h bei $130-140^\circ\text{C}$ wurde der überschüss. Ester i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde an 80 g Kieselgel (0.2–0.5 mm) mit Petroläther/Äther-Mischungen chromatographiert. Dabei ging man von reinem Petroläther aus und steigerte je 100-ml-Portion den Äthergehalt um 5%. Es wurden 100-ml-Fraktionen aufgefangen: Zunächst wurden **3** und Trichlorbiphenylcarbonsäure-methylester eluiert und bestimmt, dann gewann man in den Fraktionen 16–19 1.2 g rohes **12**, aus Äther/Petroläther (1:1) 1.02 g (37%) vom Schmp. $44-45^\circ\text{C}$. Danach wurde ein orangefarbenes Öl eluiert, dann wurden unter anderem 1.9 g des tetrameren Acetylendicarbonesters³⁵⁾ vom Roh-Schmp. $98-100^\circ\text{C}$ und 0.3 g roher Mellitsäure-hexamethylester vom Schmp. 186°C (Lit.³⁶⁾ $187-188^\circ\text{C}$ (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol) erhalten.

2,2,5-Trimethoxy-5-(methoxycarbonyläthiny)-2,5-dihydro-3,4-furandicarbonsäure-dimethylester (12): IR (Film): 2260, 1760–1720, 1700 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): s bei $\tau = 6.17, 6.22, 6.47$ und 6.62 wie 2:1:1:2. — MS (70 eV): $m/e = 328$ (15%), 327 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$, 100%), 275 (7%), 253 (5%), 236 (5%), 207 (3%), 186 (8%), 157 (44%), 111 (4%), 105 (4%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ (358.3) Ber. C 50.28 H 5.06 Gef. C 50.33 H 5.13

a) *Verseifung*: 1 mmol **12** wurde mit 10 ml 1.85 N äthanolischer KOH 2 h unter CO_2 -Ausschluß unter Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser zeigte die Titration mit 0.1 N HCl einen Verbrauch von 2.8 Äquivalenten Base an.

b) *Mikrohydrierung*: 97.9 mg **12** wurden in Essigester an PtO_2 bei Normaldruck hydriert. Verbrauch 21.0 ml H_2 , entsprechend 3.1 Doppelbindungen.

³⁵⁾ E. Winterfeldt und G. Giesler, Chem. Ber. **101**, 4022 (1968); J. C. Kauer und H. E. Simons, J. Org. Chem. **33**, 2720 (1968).

³⁶⁾ E. Busse und K. Kraut, Liebigs Ann. Chem. **177**, 272 (1875).

4. Thermolyse von **2** in Phenylacetylen

Unter Stickstoff tropfte man zu 3.0 g (30 mmol) Phenylacetylen bei 125°C während 1 h eine Lösung von 7.32 g (20 mmol) **2** in 17.4 g (170 mmol) Phenylacetylen. Nach weiteren 2 h bei 125°C wurde das überschüss. Phenylacetylen i. Vak. abdestilliert. Die Ausb. an **3** wurde gaschromatographisch (1.6 m × 0.3-cm-Säule mit 3% SE 30 auf Chromosorb W, 210°C, 4 at N₂) zu 63% bestimmt. Im ¹H-NMR-Spektrum des Pyrolyserückstandes (CCl₄) waren neben den Signalen von **3** und Trichlorbiphenylcarbonester ein AB-Multipllett bei τ = 3.9 und 3.1 (*J* = 16 Hz) und ein s bei τ = 6.7 wie 1:1:6 zu erkennen, die wir **16** zuschreiben.

Da eine destillative oder gaschromatographische Reinigung von **16** nicht gelang, wurde ein aliquoter Teil (2.08 g) des Pyrolyserückstandes auf einer Kieselgel-Trockensäule (60 cm × 1.8 cm) mit Benzol chromatographiert. Als letzte Fraktion gewann man 0.36 g (≅ 50% im Gesamtansatz) *1,5-Diphenyl-1-penten-4-in-3-on* (**17**). Nach Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°C) mit Aktivkohle erhielt man **17** in hellgelben Kristallen vom Schmp. 71–72°C (Lit.¹⁹⁾: 69–70°C).

IR (KBr): 3060, 3020, 3010, 2220, 1630, 1610, 1600, 1490 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 3.3–2.7 (m, arom. H), 2.25 und 3.28 (AB, *J* = 16 Hz, 2 CH).

C₁₇H₁₂O (232.3) Ber. C 87.90 H 5.21 Gef. C 87.91 H 5.23

5. Thermolyse von **2** in Zimtsäure-äthylester

Zu 7.0 g (40 mmol) Zimtsäure-äthylester, der bei 125°C unter Stickstoff gerührt wurde, tropfte man während 2 h eine Lösung von 18.3 g (50 mmol) **2** in 44.0 g (250 mmol) Zimtsäure-äthylester und 25 ml Chlorbenzol. Nach einer weiteren h bei 125°C wurde der überschüss. Zimtester i. Vak. abdestilliert und im Rückstand die Ausb. an Tetrachlorbiphenyl wie unter 4. gaschromatographisch zu 53% bestimmt. Anhand des ¹H-NMR-Spektrums des Rückstandes konnte die Ausb. an **18** zu 20–25% abgeschätzt werden. Bei der Fraktionierung über eine 30-cm-Spaltrohrkolonne wurden bei 82–94°C/0.02 Torr 0.75 g einer Fraktion erhalten, die laut ¹H-NMR zu ca. 80% aus *2,2-Dimethoxy-3-phenyl-trans-1-cyclopropancarbonsäure-äthylester* (**18**) bestand. Versuche zur weiteren Anreicherung von **18** mit den üblichen Techniken führten nur zu dessen zunehmender Zersetzung.

¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.83 (mc, arom. H), 5.88 (q, CH₂), 6.62 (s, CH₃O), 6.78 (s, CH₃O), 7.00 und 7.73 (AB, *J* = 7 Hz, 2 CH), 8.73 (t, CH₃).

6. Thermolyse von **2** in Styrol

Zu 83.2 g (0.8 mol) frisch dest. Styrol, das unter Stickstoff bei 125°C gerührt wurde, gab man während 1.2 h 29.3 g (80 mmol) feingepulvertes **2**. Nach einer weiteren h bei 125°C wurde das überschüss. Styrol i. Vak. soweit wie möglich abdestilliert. Der Rückstand wurde über mehrere h in 200 ml Benzol gelöst, die Lösung tropfenweise mit 300 ml Methanol versetzt, das ausgefällte Polystyrol noch 4mal in Benzol gelöst und mit Methanol gefällt. Die vereinigten Lösungen wurden i. Rotavapor eingedampft. Im Rückstand wurde die Ausb. an **3**, wie unter 4. beschrieben, zu 68% bestimmt. Die Fraktionierung des Rückstandes ergab 3.4 g (35%) **19a**, die in mehreren Fraktionen von insgesamt 3.76 g enthalten waren. Als Reinfraction erhielt man bei 67–68°C/0.4 Torr 0.20 g (1.1 mmol) *1,1-Dimethoxy-2-phenyl-cyclopropan* (**19a**).

IR (Film): 3040, 2980, 2880, 1620, 1510 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.89 (mc, arom. H), 6.67 (s, CH₃O), 6.93 (s, CH₃O), 7.71 (dd, *J* = 10 und 8 Hz, CH), 8.68 (dd, *J* = 10 und 6 Hz, CH), 8.83 (dd, *J* = 8 und 6 Hz, CH).

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 Gef. C 74.26 H 7.90

a) In *p*-Chlorstyrol: 24.0 g (170 mmol) *p*-Chlorstyrol und 10.98 g (30 mmol) **2** wurden wie oben umgesetzt. Die Ausb. an **3** wurde zu 64% bestimmt. Bei der Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne erhielt man insgesamt 1.1 g (25%) 2-(*p*-Chlorphenyl)-1,1-dimethoxycyclopropan (**19b**) von durchschnittlich über 90proz. Reinheit, darunter auch bei 55°C/0.04 Torr eine Fraktion von 0.29 g (1.4 mmol) **19b**:

IR (Film): 2980, 2870, 1500 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.9$ (m, arom. H), 6.65 (s, CH_3O), 6.88 (s, CH_3O), 7.72 (dd, $J = 10$ und 8 Hz, CH), 8.63 (dd, $J = 10$ und 6 Hz, CH), 8.86 (dd, $J = 8$ und 6 Hz, CH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ (212.7) Ber. C 62.13 H 6.16 Cl 16.67 Gef. C 61.34 H 6.31 Cl 17.18

b) In *p*-Methoxystyrol: 26.8 g (0.2 mol) *p*-Methoxystyrol wurden mit 14.64 g (40 mmol) **2** wie oben umgesetzt. Die Ausb. an **3** wurde zu 55% bestimmt. Bei der Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne erhielt man 0.7 g (15%) 1,1-Dimethoxy-2-(*p*-methoxyphenyl)cyclopropan (**19c**) unterschiedlicher Reinheit, darunter bei 66–68°C/0.03 Torr eine Fraktion von 0.37 g (1.8 mmol) **19c**:

IR (Film): 2980, 2870, 1620, 1590, 1520 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 3.0$ (m, arom. H), 6.25 (s, CH_3O), 6.62 (s, CH_3O), 6.87 (s, CH_3O), 7.75 (dd, $J = 10$ und 8 Hz, CH), 8.72 (dd, $J = 10$ und 6 Hz, CH), 8.92 (dd, $J = 8$ und 6 Hz, CH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.75 Gef. C 70.04 H 7.72

7. Thermolyse von **2** in 1,1-Diphenyläthylen

In 18.0 g (0.1 mol) 1,1-Diphenyläthylen, die bei 125°C unter Stickstoff gerührt wurden, trug man während 0.75 h 10.98 g (30 mmol) feingepulvertes **2** ein. Nach einer weiteren h bei 125°C wurde das überschüss. Diphenyläthylen i. Vak. abdestilliert. Die Ausb. an **3** wurde wie unter 4. zu 62% bestimmt. Im Destillationsrückstand waren laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 55% 1,1-Dimethoxy-2,2-diphenylcyclopropan (**20**) enthalten. Das Reaktionsgemisch wurde über eine 15-cm-Spaltrohrkolonne fraktioniert. Da die Fraktionen (ca. 2.0 g) des Siedebereichs 122–140°C/0.5 Torr nicht einheitlich waren, wurden sie vereinigt und gaschromatographisch (1.6 m \times 0.25-cm-Säule mit 5% SE 30 auf Chromosorb G, 500 ml N_2/min , 200–250°C) getrennt. Mit einer Retentionszeit von 22 min bei 200°C wurden 220 mg rohes **20** erhalten, die aus Äther/Petroläther (40–60°C) (1:1) umkristallisiert wurden: 100 mg (0.4 mmol) vom Schmp. 84–85°C.

IR (KBr): 3060, 3000, 2830, 1600, 1500 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.80$ (mc, arom. H), 6.86 (s, CH_3O), 8.34 (s, CH_2).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (254.3) Ber. C 80.29 H 7.13 Gef. C 80.36 H 7.01

8. Thermolyse von **2** in Diphenylketen

Zu 5.6 g (29 mmol) Diphenylketen, die unter Stickstoff bei 125°C gerührt wurden, tropfte man während 0.3 h eine Lösung von 5.49 g (15 mmol) **2** in 15 ml Chlorbenzol. Nach 1.25 h bei 125°C wurden die niedrigsiedenden Komponenten i. Vak. abdestilliert. Die Ausb. an **3** wurde wie unter 4. zu 62% bestimmt. Der Rückstand wurde in 30 ml wasserfreiem Methylenchlorid aufgenommen und tropfenweise mit 80 ml wasserfreiem Methanol bei –13°C versetzt. Die ausgefallenen 3.0 g (70%) 2,4-Bis(diphenylmethyl)-5,5-dimethoxy-1,3-dioxolan (**22**) wurden noch je einmal aus Methylenchlorid und Methylenchlorid/Methanol umkristallisiert: Zers.-P. 161.5–163°C.

IR (KBr): 3070, 3050, 2940, 2830, 1680, 1640, 1590, 1490, 1260, 1210, 1140, 1090–1040 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\tau = 2.6$ –3.0 (m, arom. H), 6.67 (s, CH_3O). — $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol/TMS): $\delta = 51.5$ ppm (CH_3O), 92.2 (C-5), 118.6 (C-7), 120.9 (C-6), 139.0 (C-4), 152.4 (C-2), im Bereich 126.1–138.6 (zahlreiche arom. C).

$\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{O}_4$ (462.6) Ber. C 80.50 H 5.67 Gef. C 80.10 H 5.68

Mikrohydrierung: 122 mg (0.26 mmol) **22** wurden in wasserfreiem Dioxan an 10% Pd auf Kohle bei Normaldruck hydriert. Verbrauch 14.3 ml H₂, entsprechend 2.1 Doppelbindungen.

a) *2-(Diphenylacetoxy)-3,3-diphenylacrylsäure-methylester (24):* 5.0 g (13.8 mmol) **2** und 10.0 g (52 mmol) Diphenylketen wurden wie oben umgesetzt. Nach Abdestillieren der flüchtigen Anteile wurde der Rückstand mit Petroläther versetzt. Nach Filtrieren vom Ungelösten wurde die organische Phase 3mal mit 10proz. wäßr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Petroläther (40–60°C)/Äther (1:1) bei –10°C kristallisiert. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther gewann man 1.6 g (42%) **24** vom Schmp. 124–125°C.

IR (KBr): 3350, 3180, 2960, 1750, 1735, 1620, 1600, 1490, 1255, 1120, 1090, 695 cm⁻¹. – UV (Dioxan): 277 nm (log ε = 4.1). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.62 (s und m, arom. H), 4.84 (s, CH), 6.48 (s, CH₃O).

C₃₀H₂₄O₄ (448.5) Ber. C 80.33 H 5.41 Gef. C 80.14 H 5.49

b) *Umsetzung von Orthoameisensäure-trimethylester mit Diphenylketen:* Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurden 1.0 g (5 mmol) Diphenylketen, 0.50 g (5 mmol) Orthoester und 70 mg Zinkchlorid 1 h auf 70°C erhitzt. Dann wurde in 20 ml Äther aufgenommen, 3mal mit 20 ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers wurde in 30 ml Petroläther (60–70°C) heiß gelöst und filtriert. Nach Einengen kristallisierten 0.85 g (57%) *2,2-Diphenylmalonaldehydsäure-methylester-dimethylacetal (23)* vom Schmp. 79.5–81°C.

IR (KBr): 3060, 3020, 2960, 2940, 2890, 2840, 1750, 1600, 1500 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.87 (mc, arom. H), 4.83 (s, CH), 6.40 (s, CH₃O), 6.62 (s, 2 CH₃O).

C₁₈H₂₀O₄ (300.4) Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.96 H 6.79

0.20 g (0.66 mmol) **23** wurden mit 0.79 g (4.1 mmol) Diphenylketen in 1.5 ml wasserfreiem Methylchlorid unter Stickstoff 2.75 h im Bombenrohr auf 130°C erhitzt, ohne daß laut ¹H-NMR-Spektrum eine Reaktion nachweisbar war.

9. Thermolyse von **3** in Benzoylchlorid

10.98 g (30 mmol) **3** wurden mit 21.1 g (150 mmol) Benzoylchlorid in 15 ml Chlorbenzol wie unter 5. umgesetzt. Bei der Destillation über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen wurden bei 115–117°C/11 Torr 0.90 g (37%) *Phenylglyoxylsäure-methylester (25)* erhalten.

IR (Film): 3050, 2950, 2850, 1740, 1690, 1600 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 2.0–2.8 (m, arom. H), 6.07 (s, CH₃O).

Das aus **25** gebildete 2,4-Dinitrophenylhydrazon schmolz bei 171–172°C (Lit.³⁷⁾ 171°C) und zeigte im Gemisch mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus einer authent. Probe von **25** keine Schmelzpunktserniedrigung.

³⁷⁾ C. F. H. Allen, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2855 (1930).