

Kumulierte Ylide, III¹⁾

Michael-Addition von Carbonylverbindungen an (Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphoran. Eine Synthesemöglichkeit für γ,δ -ungesättigte 1,3-Dicarbonylverbindungen²⁾

Hans-Jürgen Bestmann* und Rolf W. Saalfrank

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
D-8520 Erlangen, Henkestraße 42

Eingegangen am 3. Juni 1975

(Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphoran (1) reagiert mit Carbonylverbindungen 2, die in α -Stellung eine CH_2 -Gruppe tragen, unter Michael-Addition und anschließender Abspaltung von Äthanol zu den Phosphoranen 5. Die Wittig-Reaktion von 5 mit Aldehyden 9 führt zu Enoläthern 10, deren Spaltung mit Säuren γ,δ -ungesättigte 1,3-Dicarbonylverbindungen 11 oder 2,3-Dihydro-4-pyrone 14 liefert. Die Verbindungen 14 werden durch äthanolische Kaliumhydroxidlösungen in 11 verwandelt.

Cumulated Ylids, III¹⁾

Michael Addition of Carbonyl Compounds to (Diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane. A Synthesis of γ,δ -Unsaturated 1,3-Dicarbonyl Compounds and their Enol Ethers

(Diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane (1) reacts with carbonyl compounds 2, carrying a CH_2 -group in α -position, in a Michael addition-type reaction followed by elimination of ethanol to give the phosphoranes 5. Wittig reaction of 5 with aldehydes leads to the enol ethers 10. Treatment of 10 with acids gives rise to γ,δ -unsaturated 1,3-dicarbonyl compounds 11 or 2,3-dihydro-4-pyrones 14. With ethanolic potassium hydroxide solution the compounds 14 are converted into 11.

(Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphoran (1) reagiert mit Fluorenon in einer Wittig-Reaktion zum Fluorenylidenketen-diäthylacetal, das sofort dimerisiert³⁾. Mit Ketonen 2, die in α -Stellung zur Carbonylgruppe eine CH_2 -Gruppe tragen, setzt sich 1 dagegen zu den stabilen Yliden 5 um.

Wir nehmen an, daß das Ylid 1 als Base primär in α -Stellung zur Carbonylgruppe von 2 ein Proton abstrahiert. Aus dem Ionenpaar 3 bildet sich das Michael-Additionsprodukt 4, das irreversibel Äthanol verliert. Die auf diese Weise entstehenden, den α -Ketoyliden vinylogenen Phosphorane 5, sind gegen Sauerstoff stabil und werden von kaltem Wasser oder an der Luft nur langsam hydrolysiert⁴⁾. Sie können durch die beiden meso-

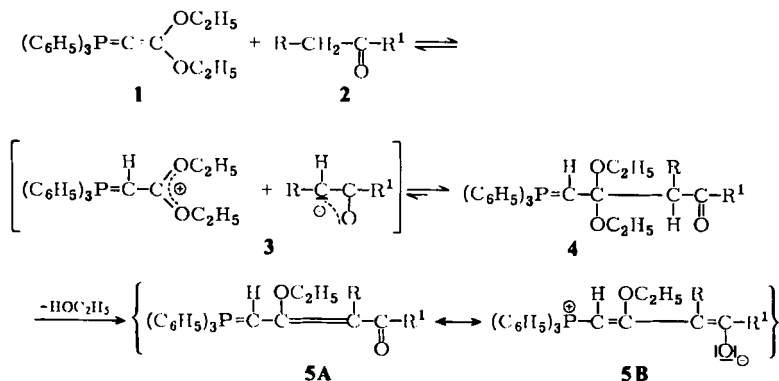
¹⁾ Als II. Mitteil. gilt H. Burzlaff, U. Voll und H. J. Bestmann, Chem. Ber. 107, 1949 (1974).

²⁾ Vorläufige Mitteil.: H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, Angew. Chem. 82, 359 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 367 (1970).

³⁾ H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder, Chem. Ber. 106, 2601 (1973).

⁴⁾ Zur Hydrolyse von Phosphoranen vgl. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 4, 583 (1965).

meren Formen **5A** und **5B** beschrieben werden. Für eine Beteiligung von **5B** spricht die Verschiebung der Carbonylbande im IR-Spektrum nach $1587-1595\text{ cm}^{-1}$ in **5a-c** und nach 1639 cm^{-1} in **5d** (vgl. Tab. 1). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** mit $\text{R} = \text{H}$ ist das Signal dieses Protons durch long range-Kopplung in ein Dublett aufgespalten ($^4J_{\text{PH}} = 6.5\text{ Hz}$; Beweis durch P-H-Entkopplung). Die Kopplung zwischen dem Phosphor und dem α -ständigen H-Atom ist temperaturabhängig. Dieser Effekt ist, wie wir früher zeigten, auf eine Umylidierung zwischen **5** und dem in geringen Mengen vor-

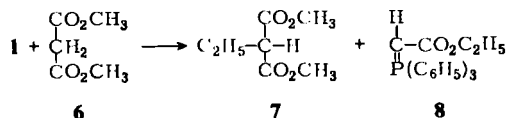


handenen korrespondierenden Phosphoniumsalz zurückzuführen und kann durch Zugabe von Al_2O_3 ins Kernresonanzmeßröhrchen unterdrückt werden⁵⁾. Über die Konfiguration an der Doppelbindung in den nach Spektren und Schmelzpunkten sterisch einheitlichen Verbindungen **5** vermögen wir keine eindeutigen Angaben zu machen.

Tab. 1. Phosphorane **5** aus (Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**1**) und Carbonylverbindungen **2**

Nr.	Eingesetztes Keton 2	R	R ¹	Phosphoran 5		
				Schmp. (°C)	Ausb. (%)	ν_{CO} (cm^{-1} , KBr)
a	Acetophenon	H	C_6H_5	174	65	1587
b	Aceton	H	CH_3	146	55	1595
c	Cyclohexanon	$-\text{[CH}_2\text{]}_4-$		177	69	1587
d	Essigsäure-äthylester	H	OC_2H_5	166	74	1639

Bei der Reaktion von **1** mit Malonsäure-dimethylester (**6**) entsteht Äthylmalonsäure-dimethylester (**7**) und (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**8**).



^{5) 5a)} H. J. Bestmann und J. P. Snyder, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 3936 (1967). -- ^{5b)} H. J. Bestmann, H. G. Libberda und J. P. Snyder, *ebenda* **90**, 2963 (1968).

Aus den Verbindungen **11e, f** mit $R = H$, $R^1 = C_6H_5$ und $R^2 =$ aliphatisch entstehen bei der sauren Spaltung, offensichtlich über die Enolform **13e, f**, die 2-Alkyl-6-phenyl-2,3-dihydro-4-pyrone **14**⁷⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum der Pyrone ergeben die beiden Protonen der CH₂-Gruppe im Ring jeweils ein Singulett und ein Dublett (1H, $J = 2$ Hz). Wir nehmen aufgrund dieses Befundes an, daß bevorzugt eine Konformation von **14** vorliegt, in der der aliphatische Rest R^2 axial steht. Das Modell zeigt, daß in dieser Konformation die Wechselwirkungen von R^2 mit den H-Atomen der benachbarten CH₂-Gruppe geringer sind als bei äquatorialer Anordnung. Die äquatoriale C–H-Bindung bildet mit der einen der beiden C–H-Bindungen der Methylengruppe einen Diederwinkel von 70–80°, so daß eine Kopplungskonstante im Bereich von 0–1 Hz zu erwarten ist.

Durch alkoholische Kaliumhydroxidlösung lassen sich die Pyrone **14** in eine der Enolformen von **11** überführen, deren Struktur wiederum nicht festgelegt wurde.

Bei der Spaltung von **10d** mit halbkonzentrierter Schwefelsäure tritt Verseifung der Estergruppe und anschließende Decarboxylierung zu Benzylidenaceton ein.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst* für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Spektrometer C 60H der Firma Jeol, Tokyo, CDCl₃ mit Tetramethylsilan als innerem Standard. – ³¹P-Spektrum: PFT-Technik, PFT 100-Gerät der gleichen Firma, Lösungsmittel CDCl₃, H₃PO₄ äußerer Standard.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (2-Äthoxy-3-acyllallyliden)triphenylphosphorane 5: Aus 18.0 g (0.04 mol) (2,2-Diäthoxyvinyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat²⁾ stellt man, wie in l. c.²⁾ beschrieben, eine salzfreie Lösung des korrespondierenden kumulierten Ylids **1** in 150 ml wasserfreiem Benzol dar. Unter Rühren gibt man dazu 0.04 mol einer Carbonylverbindung **2**, wobei in den meisten Fällen eine Farbvertiefung der Lösung eintritt. Nach 8 h Stehenlassen bei Raumtemp. (bis zu diesem Zeitpunkt sind alle Operationen unter Stickstoffschutz und unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchzuführen) wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Äther und kann in den meisten Fällen aus Essigester umkristallisiert werden.

Sollte die benzolische Lösung von **1** noch größere Mengen Natriumtetrafluoroborat in feinsten Verteilung enthalten, so hat sich nach der Umsetzung mit **2** folgende Aufarbeitung bewährt: Das Benzol wird abdestilliert, der Rückstand in 50 ml eiskalter 1 N HCl gelöst, die Lösung mit 50 ml Benzol überschießt, das Phosphoran **5** mit 2 N NaOH ausgefällt und durch sofortiges Schütteln in die Benzolphase übergeführt. Nach Waschen der Lösung mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand wie oben zur Kristallisation gebracht. Nach diesem Verfahren wurden folgende Verbindungen hergestellt (Ausbeuten, Schmp. und ν_{CO} vgl. Tab. 1).

(2-Äthoxy-3-benzoylallyliden)triphenylphosphoran (**5a**): Rotbraune Kristalle aus Essigester. – ¹H-NMR: $\tau = 2.4$ (mc, 20 arom. H); 3.75 (d, 1H, $^2J_{PH} = 24$ Hz, P = CH); 4.33 (d, 1H, $^4J_{PH} = 6.5$ Hz); 6.17 (q, 2H, CH₂); 9.38 (t, 3H, CH₃). – MS: $m/e = 450$ (M⁺).

C₃₀H₂₇O₂P (450.5) Ber. C 79.98 H 6.04 Gef. C 79.75 H 5.96

⁷⁾ ^{7a)} W. Parker, R. A. Raphael und D. I. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1958, 3871. – ^{7b)} Vgl. auch H. Henecka, Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen, S. 160–161, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin 1950.

(3-Acetyl-2-äthoxyallyliden)triphenylphosphoran (**5b**): Gelbe Kristalle aus Essigester. — ¹H-NMR: $\tau = 2.5$ (mc, 15 arom. H); 4.2 (d, 1H, ²J_{PH} = 24 Hz, P=CH); 5.08 (d, 1H, ⁴J_{PH} = 6.5 Hz, =CH); 6.28 (q, 2H, CH₂), 7.95 (s, 3H, CH₃), 9.4 (t, 3H, CH₃). — MS: *m/e* = 388 (M⁺).

C₂₅H₂₅O₂P (388.5) Ber. C 77.30 H 6.49 Gef. C 77.28 H 6.36

[2-Äthoxy-2-(2-oxocyclohexyliden)äthyliden]triphenylphosphoran (**5c**): Gelbe Kristalle aus Essigester, die das Lösungsmittel hartnäckig festhalten. — ¹H-NMR: $\tau = 2.7$ (mc, 15 arom. H); 6.2 (mc, 3H, P=CH und OCH₂); 7.7 (mc, 6H); 8.6 (mc, 7H). Eine sichere Zuordnung der verschiedenen Protonen zu den beiden letzteren Multipletts ist wegen Überlagerung der Signale nicht möglich. — MS: *m/e* = 428 (M⁺).

C₂₈H₂₉O₂P (428.5) Ber. C 78.48 H 6.82 Gef. C 77.28 H 6.60

[2-Äthoxy-3-(äthoxycarbonyl)allyliden]triphenylphosphoran (**5d**): Gelbe Kristalle aus Essigester. — ¹H-NMR: $\tau = 2.5$ (mc, 15 arom. H); 5.17 (d, 1H, ²J_{PH} = 24 Hz, P=CH); 5.62 (d, 1H, ⁴J_{PH} = 6.5 Hz, CH); 5.89 (q, 2H, CH₂); 6.32 (q, 2H, CH₂); 8.76 (t, 3H, CH₃); 9.43 (t, 3H, CH₃); P—H-Entkopplung überführt die beiden Dubletts bei $\tau = 5.17$ und 5.62 in jeweils ein Singulett. — ³¹P-NMR: $\delta = -14.76$ ppm. — MS: *m/e* = 418 (M⁺).

C₂₆H₂₇O₃P (418.5) Ber. C 74.62 H 6.50 Gef. C 74.81 H 6.29

Äthylmalonsäure-dimethylester (**7**): Zu einer benzolischen Lösung von 0.04 mol **1** gibt man 5.2 g Malonsäure-dimethylester. Nach 10 h Stehenlassen bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Äther versetzt. Es kristallisiert (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphoran (**8**) aus, das nach 1 h abfiltriert wird (Schmp. und Misch-Schmp. 116–117°C; Ausb. 9.60 g, 70%). Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. 2 mal fraktioniert, Sdp. 177–179°C/760 Torr (Lit.⁸⁾ Sdp. 178–179°C/760 Torr). Ausb. 3.2 g (50%). Bei der alkalischen Verseifung des Destillates erhält man Äthylmalonsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 111°C.

Allgemeine Methode zur Darstellung der Enoläther **10** von γ,δ -ungesättigten 1,3-Dicarbonylverbindungen: Eine Lösung von 0.015 mol eines (2-Äthoxy-3-acylallyliden)triphenylphosphorans **5** und 0.018 mol eines Aldehyds **9** in 30 ml wasserfreiem Benzol wird unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß gekocht (Reaktionszeiten vgl. bei den einzelnen Beispielen). Anschließend destilliert man das Benzol i. Vak. ab, versetzt den Rückstand mit Petroläther, filtriert das ausgefallene Triphenylphosphinoxid ab und vertreibt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird entweder direkt umkristallisiert oder zunächst einer Vakuumdestillation im rotierenden Kugelrohr unterworfen (0.1 Torr, Badtemp. 110–150°C) und das Destillat aus wenig Äthanol bei tiefen Temperaturen umkristallisiert (vgl. Beispiele). Folgende Verbindungen **10** wurden auf diesem Wege dargestellt (Schmp. und Ausb. vgl. Tab. 2).

3-Äthoxy-1,5-diphenyl-2,4-pentadien-1-on (**10a**): Aus **5a** und Benzaldehyd. Reaktionszeit 4 h. Kugelrohrdestillation. Grüngelbliche Blättchen aus wenig Äthanol bei –30°C. — IR (KBr): 1632 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR: $\tau = 1.8$ (d, 1H, *J* = 15.9 Hz, =CH); 2.15 (mc, 2 arom. H); 2.62 (mc, 9H, 8 arom. H und 1 =CH); 3.85 (s, 1H, =CH); 5.97 (q, 2H, CH₂); 8.56 (t, 3H, CH₃). — MS: *m/e* = 278 (M⁺).

C₁₉H₁₈O₂ (278.4) Ber. C 81.99 H 6.52 Gef. C 81.87 H 6.68

4-Äthoxy-6-phenyl-3,5-hexadien-2-on (**10b**): Aus **5b** und Benzaldehyd. Reaktionszeit 2 h. Kugelrohrdestillation. Farblose Kristalle aus wenig Äthanol. — IR (KBr): 1661 cm⁻¹ (CO). —

⁸⁾ E. Knoevenagel, Liebigs Ann. Chem. **402**, 111 (1913).

¹H-NMR: $\tau = 1.95$ (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, =CH); 2.7 (mc, 5 arom. H und 1 =CH); 4.55 (s, 1H, =CH); 6.12 (q, 2H, CH₂); 8.62 (t, 3H, CH₃); 7.83 (s, 3H, CH₃). – MS: $m/e = 216$ (M⁺).

C₁₄H₁₆O₂ (216.3) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.52 H 7.37

2-(1-Äthoxy-3-phenylallyliden)cyclohexanon (10c): Aus 5c und Benzaldehyd. Reaktionszeit 2 h. Kugelrohrdestillation. Farblose Kristalle aus wenig Äthanol bei –30°C. – IR (KBr): 1658 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: $\tau = 2.53$ (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, =CH); 2.7 (mc, 5 arom. H); 3.09 (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, =CH); 6.16 (q, 2H, OCH₂); 7.5 und 8.3 (2mc, 8H, CH₂-Ring); 8.63 (t, 3H, CH₃). – MS: $m/e = 256$ (M⁺).

C₁₇H₂₀O₂ (256.4) Ber. C 79.65 H 7.86 Gef. C 79.43 H 7.65

3-Äthoxy-5-phenyl-2,4-pentadiensäure-äthylester (10d): Aus 5d und Benzaldehyd. Reaktionszeit 2 h. Farblose Kristalle aus Essigester ohne vorherige Kugelrohrdestillation. – IR (KBr): 1686 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: $\tau = 1.97$ (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, =CH), 2.7 (mc, 5 arom. H und 1 =CH), 4.97 (s, 1H, =CH); 6.01 (mc, 6 Signale von 2 überlagerten q, 4H, 2OCH₂), 8.65 (q von 2 überlagerten t, 6H, 2CH₃). – MS: $m/e = 246$ (M⁺).

C₁₅H₁₈O₃ (246.3) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 73.22 H 7.55

3-Äthoxy-1-phenyl-2,4-hexadien-1-on (10e): Aus 5a und Acetaldehyd. Reaktionszeit 2 h. Kugelrohrdestillation. Farblose Kristalle aus Petroläther. – IR (KBr): 1639 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: $\tau = 2.35$ (mc, 6H, 5 arom. H und 1 =CH); 3.38 (dq, 1H, $J_{\text{HH}} = 16$ Hz, $J_{\text{H,CH}_3} = 7$ Hz, =CH); 3.97 (s, 1H, =CH); 6.03 (q, 2H, OCH₂); 8.12 (dd, 3H, $^3J = 7$ Hz, $^4J = 2$ Hz, CH₃); 8.61 (t, 3H, CH₃). – MS: $m/e = 216$ (M⁺).

C₁₄H₁₆O₂ (216.3) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.88 H 7.31

3-Äthoxy-1-phenyl-2,4-tridecadien-1-on (10f): Aus 5a und Nonanal. Reaktionszeit 5 h. Kugelrohrdestillation und anschließende zweimalige Fraktionierung des Destillats i. Vak.; farbloses Öl, Sdp. 134–136°C/0.2 Torr. – IR (Film): 1641 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: $\tau = 2.35$ (mc, 6H, 5 arom. H und 1 =CH); 3.96 (s, 1H, =CH); 3.37 (dt, 1H, =CH); 6.01 (q, 2H, OCH₂); 8.45 (mc, 20 aliph. H). – MS: $m/e = 314$ (M⁺).

C₂₁H₃₀O₂ (314.5) Ber. C 80.21 H 9.61 Gef. C 80.08 H 9.52

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von γ,δ -ungesättigten 1,3-Dicarbonylverbindungen 11 aus ihren Enoläthern 10

a) Man rührt 0.01 mol 10 30 min in 30 ml 25proz. Schwefelsäure bei 50°C. Anschließend filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, löst in Methylenchlorid und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Vertreiben des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand umkristallisiert.

b) Zu einer Lösung von 0.01 mol 10 und 0.3 g *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ml Benzol gibt man 2 ml Wasser und kocht sodann 4 h unter Rückfluß. Anschließend wird die benzolische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, das Benzol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert. Nach diesen beiden Methoden wurden folgende Verbindungen hergestellt (Ausb. vgl. Tab. 2).

1,5-Diphenyl-4-penten-1,3-dion (11a): Nach Methode a) aus 10a. Farblose Kristalle aus Äther bei –60 bis –80°C, Schmp. 111°C (Lit.⁹⁾ 110°C). – IR (KBr): 3356 (OH); 1626 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: $\tau = -6.05$ (s, breit, 1H, OH-Enol); 2.34 (mc, 11H, 10 arom. H und 1 =CH); 3.42 (d, 1H, $J = 16$ Hz, =CH); 3.71 (s, 1H, =CH). – MS: $m/e = 250$ (M⁺).

C₁₇H₁₄O₂ (250.3) Ber. C 81.58 H 5.64 Gef. C 81.44 H 5.52

⁹⁾ Th. Hellthaler, Liebigs Ann. Chem. 406, 151 (1914).

6-Phenyl-5-hexen-2,4-dion (11b): Nach Methode a) aus **10b**. Farblose Schuppen aus Äther bei -60 bis -80°C , Schmp. 86°C (Lit.¹⁰⁾ 86.5°C). – IR (KBr): 3367 (OH), 1631 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\tau = -5.37$ (s breit, 1H, OH-Enol); 2.6 (mc, 6H, 5 arom. H und 1 =CH); 3.58 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz, =CH); 4.38 (s, 1H, =CH); 7.89 (s, 3H, CH_3). – MS: $m/e = 188$ (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.79 H 6.33

2-Cinnamoylcyclohexanon (11c): Nach Methode a) aus **10c**. Gelbe Nadeln aus Methanol, Schmp. 93°C (Lit.¹¹⁾ $92.5-93.5^{\circ}\text{C}$). – IR (KBr): 3367 (OH), 1621 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\tau = -6.72$ (s, 1H, OH-Enol); 2.5 (mc, 6H, 5 arom. H und 1 =CH); 3.13 (d, 1H, $J = 16$ Hz, =CH); $7.55, 8.25$ (2mc, 8H, 4CH_2). – MS: $m/e = 228$ (M^+).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228.3) Ber. C 78.92 H 7.07 Gef. C 78.57 H 6.90

3-Oxo-5-phenyl-4-pentensäure-äthylester (11d): Nach Methode b) aus **10d**. Farblose Kristalle vom Schmp. 44°C (Lit.¹²⁾ $44-46^{\circ}\text{C}$). – IR (KBr): 3440 (OH), $1730, 1634\text{ cm}^{-1}$ (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\tau = -1.9$ (s, 0.5H, OH-Enol); 2.65 (mc, 6H, 5 arom. H und 1 =CH); 3.27 und 3.64 (2 d, 1H, $J = 16$ Hz, =CH Keto- und Enolform); 4.87 (s, 0.5H, =CH-Enolform); 5.81 (q, 2H, OCH_2); 6.34 (s, 1H, CH_2 -Ketoform); $8.71, 8.73$ (2 q, 3H, Keto- und Enolform). – MS: $m/e = 218$ (M^+).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (218.3) Ber. C 71.57 H 6.41 Gef. C 71.39 H 6.45

Behandelt man **10d** nach Methode a), so erhält man anstelle von **11d** Benzylidenaceton vom Schmp. und Misch-Schmp. $41-42^{\circ}\text{C}$, Ausb. 71% .

2-Methyl-6-phenyl-2,3-dihydro-4-pyron (14e, R = H, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$): 2.16 g **10e** in 50 ml Benzol werden mit 10 ml Wasser, dem man 0.20 g *p*-Toluolsulfonsäure zugesetzt hat, 2 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend trennt man die wäbr. Phase ab, trocknet die Benzollösung über Magnesiumsulfat, vertreibt das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus Petroläther um. Ausb. 1.75 g (93%), Schmp. $62-63^{\circ}\text{C}$ (Lit.^{7a)} $62-63^{\circ}\text{C}$). – IR (KBr): 1653 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.45$ (mc, 5 arom. H); 4.04 (s, 1H, =CH); 5.32 (mc, 1H, OCH); 7.42 (d, $J = 2$ Hz, 1H aus CH_2); 7.57 (s, 1H aus CH_2); 8.45 (d, 3H, $J = 6$ Hz, CH_3). – MS: $m/e = 188$ (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.49 H 6.45

2-Octyl-6-phenyl-2,3-dihydro-4-pyron (14f, R = H, $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$): Wie vorstehend aus 3.14 g **10f**. Ausb. 2.60 g (91%) farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 33°C . – IR (KBr): 1658 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.45$ (mc, 5 arom. H); 4.01 (s, 1H, =CH); 5.49 (mc, 1H, OCH); 7.43 (d, $J = 2$ Hz, 1H aus CH_2); 7.57 (s, 1H aus CH_2); 8.65 (mc, 17 aliph. H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (286.4) Ber. C 79.68 H 9.15 Gef. C 79.61 H 9.02

1-Phenyl-4-hexen-1,3-dion (11e): Man gibt zu 20 ml einer 5 proz. äthanolischen Kaliumhydroxidlösung 1.88 g **14e** und rührt 3 h bei Raumtemp. Anschließend wird mit 150 ml Wasser verdünnt, das Reaktionsgemisch mit 70 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben. Der Rückstand läßt sich aus Petroläther umkristallisieren. Ausb. 1.37 g (73%) farblose Kristalle, Schmp. 58°C (Lit.^{7a)} 58°C). – IR (KBr): 1655 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$: $\tau = -5.99$ (s, breit, 1H, OH); 2.35 (mc, 5 arom. H); 3.09 (dq, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16$ Hz, $^3J_{\text{H,CH}_3} = 7$ Hz, =CH); 3.91 (s, 1H, =CH); 4.04 (dq, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16$ Hz, $^4J_{\text{H,CH}_3} = 2$ Hz, =CH); 8.12 (dd, 3H, $^3J_{\text{H,CH}_3} = 7$ Hz, $^4J_{\text{H,CH}_3} = 2$ Hz, CH_3). – MS: $m/e = 188$ (M^+).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.38 H 6.12

¹⁰⁾ W. Borsche und W. Peter, Liebigs Ann. Chem. **453**, 148 (1927).

¹¹⁾ B. O. Linn und C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 6066 (1956).

¹²⁾ H. B. Henbest und E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. **1950**, 3628.

1-Phenyl-4-tridecen-1,3-dion (11f): Wie vorstehend aus 2.86 g **14f**. Ausb. 2.10 g (73%) farblose Nadeln aus Petroläther, Schmp. 28°C. — IR (KBr): 1653 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$: $\tau = -5.86$ (s, breit, 1H, OH); 2.35 (mc, 5 arom. H); 3.09 (dt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16$ Hz, $^3J_{\text{H,CH}_2} = 7$ Hz, =CH); 3.88 (s, 1H, =CH); 4.05 (dt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 16$ Hz, $^4J_{\text{H,CH}_2} = 2$ Hz, =CH); 8.45 (mc, 17 aliph. H). — MS: $m/e = 286$ (M^+).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$ (286.4) Ber. C 79.68 H 9.15 Gef. C 79.81 H 8.94

[239/75]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1976 — Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), D-6940 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280 — Telefon (06201)14031, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. — Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form — durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren — reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. — All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form — by photoprint, microfilm, or any other means — nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. — Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG Wissenschaft GmbH, D-6000 Frankfurt/Main 1, Großer Hirschgraben 17/21, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. — Preis jährlich DM 540. — zuzügl. Versandgebühren; Einzelheft DM 58. — (In diesen Preisen sind 5,5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugsbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 90, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, mitgeteilt. — Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahres, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. — Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Erscheint monatlich. — Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.