

Umsetzungen substituierter Aldehyde mit Diazoalkanen, IV¹⁾

Reaktionen von monosubstituierten Benzaldehyden mit Diazomethan

Bernd Eistert, Horst Juraszyk²⁾ und Thommen J. Arackal*

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 26. Juni 1975

Durch stufenweise Umsetzung von 2 Moläquiv. *o*-Cyan- bzw. *o*-Chlorbenzaldehyd **1** mit Diazomethan entstehen neben **7b** die Ketone **3a, b** und die β -Ketole **4a, b**. Während **4a** zum Chalkon **5** isomerisiert, dehydratisiert **4b** zum Chalkon **6b**. Die *meta*-substituierten Benzaldehyde **13** geben mit Diazomethan im Molverhältnis 2:1 die Ketone **14a, b**, die Epoxide **15a, b** und die β -Ketole **16a, b**; die letzteren werden mit Acetanhydrid zu den Chalkonen **17a, b** dehydratisiert. Die *para*-substituierten Benzaldehyde **21** lieferten mit einem halben Moläquiv. Diazomethan überwiegend die Ketone **24a, b** und β -Ketole **22a, b** neben kleinen Mengen von Oxiran **25a**, homologem β -Ketol **27b** und *p*-Cyanphenylacetone **26a**. Aus äquivalenten Mengen Diazomethan und den äquivalenten Mengen zweier verschiedener Aldehyde (*o,m,p*-Cyanbenzaldehyde und Chloral bzw. *p*-Nitrobenzaldehyd) erhält man die „gemischten“ β -Ketole **9, 12, 19, 29** sowie die Oxirane **20, 30** neben den „einheitlichen“ β -Ketolen **4a, 11, 16a, 22a** und anderen Ketonen.

Reactions of Substituted Aldehydes with Diazoalkanes, IV¹⁾

Reactions of Monosubstituted Benzaldehydes with Diazomethane

The step by step reaction of 2 molequiv. of *o*-cyano- and *o*-chlorobenzaldehydes **1** with diazomethane gives besides **7b** the ketones **3a, b** and the β -ketols **4a, b**. Whereas **4a** isomerizes to the chalcone **5**, dehydration of **4b** yields the chalcone **6b**. The *m*-substituted benzaldehydes **13** and diazomethane in the ratio 2:1 furnish the ketones **14a, b**, the epoxides **15a, b** and the β -ketols **16a, b**; the last-named are dehydrated with acetic anhydride to the chalcones **17a, b**. The *p*-substituted benzaldehydes **21** and half a molequiv. of diazomethane yield predominantly the ketones **24a, b** and the β -ketols **22a, b** and also small amounts of oxirane **25a**, homologous β -ketol **27b** and *p*-cyanophenylacetone **26a**. With equivalent amounts of diazomethane and of two different aldehydes (*o,m,p*-cyanobenzaldehydes, chloral and *p*-nitrobenzaldehyde) one gets the „mixed“ β -ketols **9, 12, 19, 29** as well as the oxiranes **20, 30**, the „homogeneous“ β -ketols **4a, 11, 16a, 22a** and other ketones.

¹⁾ III. Mitteil.: B. Eistert und H. Juraszyk, Chem. Ber. 103, 2707 (1970).

²⁾ H. Juraszyk, Teil der Dissertation, Univ. Saarbrücken 1969.

Diazomethan reagiert mit Aldehyden über ein „primäres Addukt“ zu Ketonen³⁾, daneben aber auch zu Epoxiden, homologen Aldehyden und homologen Ketonen^{4,5)}. Art und Menge der entstehenden Reaktionsprodukte hängen sowohl von der Natur der Substituenten am Aldehyd als auch von den Reaktionsbedingungen ab. Enthalten die Aldehyde elektronenziehende Gruppen, so überwiegt die Bildung eines Epoxids. Bei aromatischen Aldehyden nimmt der Anteil an Epoxiden von den *ortho*- über die *para*- zu den *meta*-substituierten hin ab zugunsten der Bildung von Ketonen.

Das Entstehen weiterer Verbindungen läßt sich durch die Bildung eines Diazoniumalkoholat-Zwitterions⁶⁾ erklären. Aus diesem entsteht unter Prototropie das α -Hydroxydiazomethan⁷⁾ (z. B. **8**), das einem „Diazoaldol“ entspricht und dessen Bildung durch stark elektronenabziehende Substituenten besonders begünstigt wird. Aus dem α -Hydroxydiazomethan können durch Weiterreaktion entweder mit dem Aldehyd, aus dem es gebildet wird, oder mit anderen Aldehyden verschiedene Folgeprodukte entstehen⁸⁾.

Wir berichten im folgenden über Umsetzungen von Cyan- und Chlorbenzaldehyden mit Diazomethan im Molverhältnis 2:1. Die entstehenden Additionsprodukte und anderen Folgeprodukte wurden eingehend untersucht.

Umsetzungen mit *o*-Cyan(bzw. Chlor)benzaldehyd und Diazomethan

Die Einwirkung von überschüssigem Diazomethan auf die methanolische Lösung des *o*-Cyanbenzaldehyds **1a** lieferte *o*-Cyanstyroloxid (**2a**)⁹⁾ als Hauptprodukt, während ohne Methanolzusatz überwiegend *o*-Cyanacetophenon (**3a**)¹⁰⁾ isoliert werden konnte. Bei der Reaktion von zwei Moläquiv. **1a** mit Diazomethan bei -10°C bildete sich das β -Keton (**4a**)¹⁰⁾, entstanden aus dem Primäraddukt **8a** und **1a**. **4a** isomerisierte in Alkohol oder beim Erwärmen sehr leicht zu **5a**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{CD}_3]_2\text{CO}$) von **4a** tritt ein ABX-System auf. Während das Methinproton bei $\tau = 4.32$ ($J_{\text{AX}} = 7.5$ Hz, $J_{\text{BX}} = 5.0$ Hz) erscheint, absorbieren die Methylenprotonen bei $\tau = 6.56, 6.40$ ($J_{\text{AB}} = 16$ Hz) und die OH-Gruppe bei 5.81. Das Methinproton koppelt mit dem Hydroxylproton ($J = 4.0$ Hz); nach Zusatz von D_2O erscheint das Methinsignal als Quartett.

Das intermediär gebildete α -Hydroxydiazomethan kann auch mit einem anderen Aldehyd weiterreagieren; so reagiert Diazomethan in Gegenwart von *p*-Nitrobenzaldehyd und **1a** zu dem „gemischten“ β -Keton **9**, ferner zu **4a** und **11**. **9** ergab durch Wasserabspaltung das Chalkon **10**. In gleicher Weise erhielt man in 4proz. Ausbeute das „gemischte“ β -Keton **12** aus wasserfreiem Chloral und **1a** mit Diazomethan.

Bei der Umsetzung von *o*-Chlorbenzaldehyd (**1b**) mit Diazomethan im Molverhältnis 2:1 entsteht in 13proz. Ausbeute das β -Keton **4b**, dessen Struktur sich durch Dehydrati-

³⁾ F. Schlotterbeck, Ber. Deut. Chem. Ges. **40**, 479 (1907).

⁴⁾ F. Arndt und B. Eistert, Ber. Deut. Chem. Ges. **61**, 1118 (1928); F. Arndt, B. Eistert und W. Partale, ebenda **61**, 1107 (1928); F. Arndt, B. Eistert und W. Ender, ebenda **62**, 44 (1929).

⁵⁾ B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. X/4, S. 714, Thieme, Stuttgart 1968.

⁶⁾ F. Arndt und B. Eistert, Ber. Deut. Chem. Ges. **68**, 196 (1935).

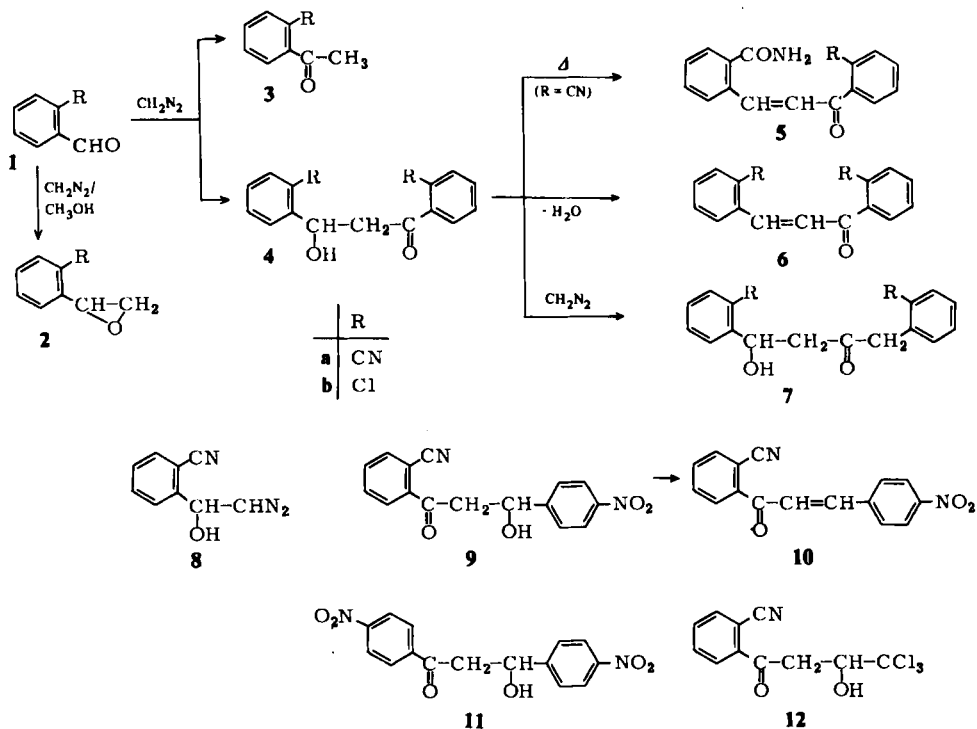
⁷⁾ R. E. Bowman, A. Campbell und W. R. N. Williamson, J. Chem. Soc. A **1964**, 3846.

⁸⁾ L. Capuano und F. Jammaigne, Chem. Ber. **96**, 798 (1963); L. Capuano, ebenda **92**, 2670 (1959); **98**, 3187 (1965).

⁹⁾ W. Schade, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1958.

¹⁰⁾ H. Juraszyk, Diplomarbeit, Univ. Saarbrücken 1967; J. H. Helberger und A. von Rebay, Liebigs Ann. Chem. **531**, 279 (1937).

sierung zum Chalkon **6b** ergab, welches aus **1b** und *o*-Chloracetophenon (**3b**) dargestellt wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **4b** (gleiche ABX-Aufspaltung wie **4a**) zeigt bei $\tau = 4.40$ das Methinproton, das nicht mit dem Hydroxylproton koppelt. Die Methylenprotonen liegen bei $\tau = 6.56$ und 6.87 . Sie überdecken das Signal des OH-Protons.

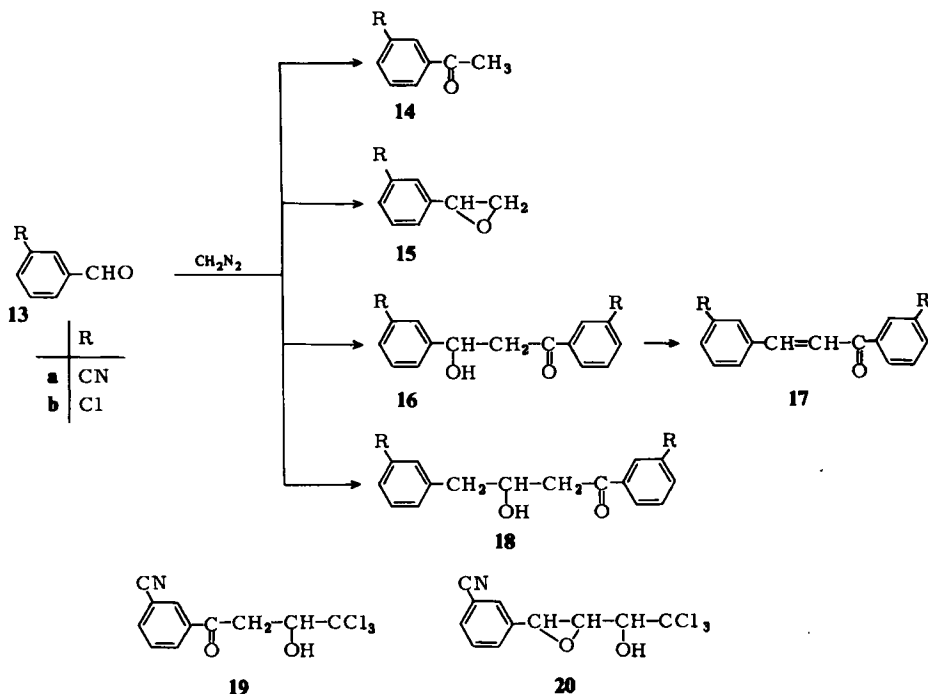


Neben diesem β -Ketol **4b** wurde in geringer Menge (5%) das Butanolon **7b** isoliert, das durch Umsetzung des β -Ketols **4b** mit Diazomethan entsteht. Sein IR-Spektrum zeigt eine breite OH-Bande bei 3360 und eine CO-Bande bei 1720 cm^{-1} . Ferner konnte aus dem Reaktionsöl auf einer Kieselgelsäule **3b** (36%) isoliert werden (mit überschüssigem Diazomethan entsteht **3b** in nahezu quantitativer Ausbeute^{5,9}).

Umsetzungen mit *m*-Cyan(bzw. Chlor)benzaldehyd und Diazomethan

m-Cyanbenzaldehyd **13a** reagierte mit Diazomethan im Molverhältnis 2:1 vorwiegend zum *m*-Cyanacetophenon **14a**⁵⁾ (44%). Durch präparative Schichtchromatographie konnte daneben in 10proz. Ausbeute das β -Ketol **16a** isoliert werden, das sich zu **17a** dehydrieren ließ. Ferner gelang neben **16a** die Isolierung des *m*-Cyanstyroloxids **15a**. Bisher wurden nur von solchen Aldehyden die Epoxide isoliert, deren positivierende Gruppe in *ortho*- und *para*-Stellung standen⁵⁾. Durch das Fehlen der CO-Bande im IR-Spektrum und anhand des ¹H-NMR-Spektrums ist die Struktur gesichert.

In Gegenwart von Chloral und **13a** reagierte Diazomethan zum „gemischten“ β -Ketol¹¹⁾ **19** (10%) und kleinen Mengen des Oxirans **20**.



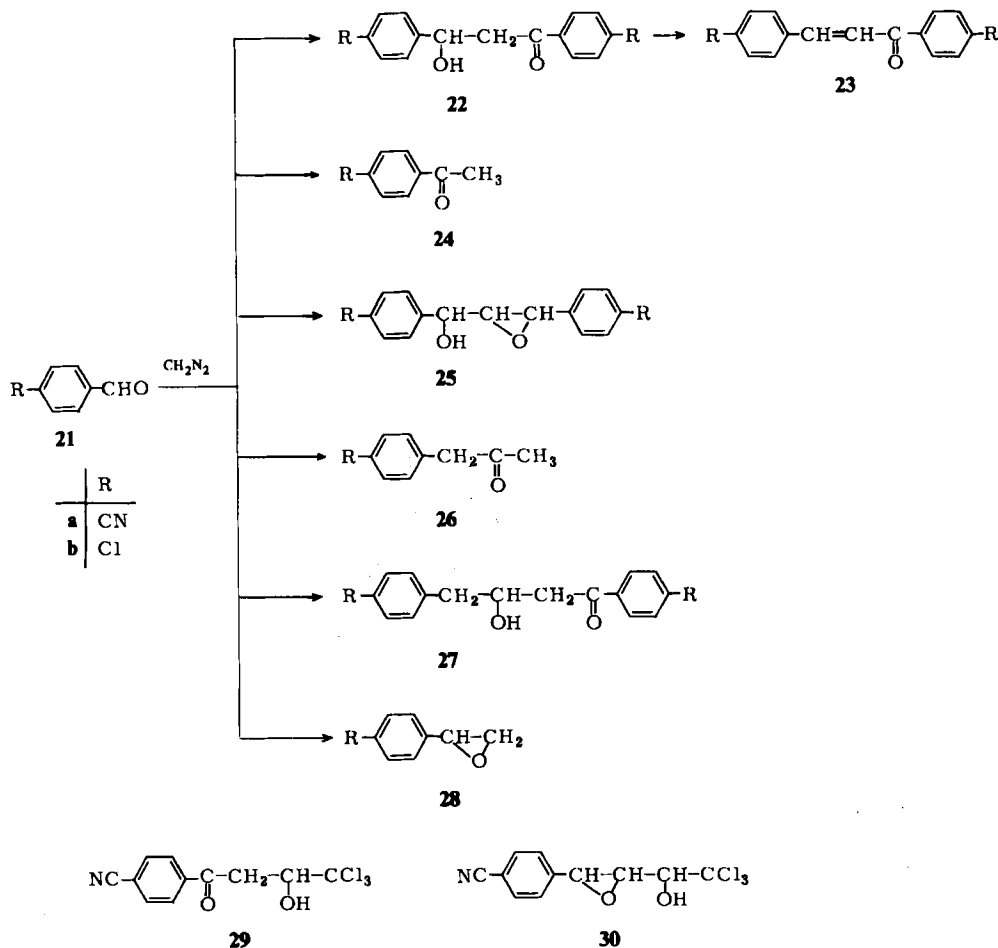
Unter ähnlichen Bedingungen wie **13a** lieferte *m*-Chlorbenzaldehyd (**13b**) mit Diazomethan ein Gemisch von **14b** (42%), **16b** (13%), **15b** (9%) und dem homologen β -Ketol **18b** (3%), die chromatographisch getrennt wurden. Die Strukturen wurden aufgrund der spektroskopischen Daten und der Umwandlung (z. B. **16b** zum Chalkon **17b**) gesichert. Bei keinem der Versuche war **18b** analysenrein erhältlich. Das IR-Spektrum zeigt eine breite OH-Bande bei 3350 und eine CO-Bande bei 1680 cm^{-1} . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hat das gleiche Aussehen wie das von **27b**.

Umsetzungen mit *p*-Cyan(bzw. Chlor)benzaldehyd und Diazomethan

Bei der Reaktion von *p*-Cyanbenzaldehyd **21a** und Diazomethan (2:1) entstand das β -Ketol **22a** (24%), das durch Darstellung aus **21a** und **24a** sowie durch Umwandlung zum Chalkon **23a** charakterisiert wurde. Bei der chromatographischen Aufarbeitung isolierte man *p*-Cyanacetophenon **24a** (27%), das zu **22a** isomere Oxiran **25a** (5%), das Epoxid **28a** (6%) und das *p*-Cyanphenylaceton **26a** (2%). Die Konstitution der Verbindungen wurde durch IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gesichert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{CD}_3]_2\text{CO}$) von **25a** tritt ein Quartett bei $\tau = 5.12$ (CH-1) auf, das mit dem OH-Proton koppelt und nach Zusatz von D_2O als Dublett erscheint. Andere Signale liegen bei

¹¹⁾ W. Königs, Ber. Deut. Chem. Ges. 25, 792 (1892).

$\tau = 6.73$ (q, CH-2) und 5.83 (d, CH-3). Die Kopplungskonstante ($J = 2.0$ Hz) zwischen den beiden Protonen des Oxirans rings ließ vermuten, daß die beiden Protonen zueinander *trans*-ständig sind.



Die Umsetzung von äquimolaren Mengen **21 a**, Chloral und Diazomethan ergab neben anderen Verbindungen das „gemischte“ β -Ketol **29** (6.0%) und das Oxiran **30** (1.4%).

p-Chlorbenzaldehyd **21 b** verhielt sich bei der Reaktion mit Diazomethan (2:1) fast analog zu **21 a**. Dabei entstanden *p*-Chloracetophenon **24 b** (35%), das β -Ketol **22 b** (11%), das Epoxid **28 b** (14%) und das Butanolon **27 b** (2%); diese wurden durch präparative Schichtchromatographie getrennt und ihre Konstitution durch Derivate sowie durch spektroskopische Daten bestätigt. Die UV-Spektren (Methanol) ergeben für **22 b** und **27 b** die Maxima bei $\lambda_{\text{max}} = 253$ ($\lg \epsilon = 4.27$) bzw. 252 nm ($\lg \epsilon = 4.24$). Das deutet darauf hin, daß **27 b** eine Benzoylgruppe enthalten muß. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stützt diese Aussage. Im Gegensatz zu **7 b** ist das Signal des Methinprotons ($\tau = 5.65$) zu höherem

Feld verschoben; dies ist ein Hinweis dafür, daß es nicht einem Phenylkern benachbart ist. Die Bildung von **27b** läßt sich in folgender Weise erklären: Zuerst entsteht aus **21b** mit Diazomethan der *p*-Chlorphenylacetaldehyd, der mit weiterem Diazomethan zum homologen α -Hydroxydiazomethan reagiert. Dieses setzt sich mit **21b** zu **27b** um.

Die Ausbeute an 2:1-Additionsverbindungen entspricht dem Einfluß der Nitrilgruppe auf die Aldehydgruppe. Sie nimmt vom *ortho*- über den *para*- zum *meta*-Cyanbenzaldehyd ab. Genau umgekehrt verhält es sich mit den Anteilen der Epoxide. *o*-Chlorbenzaldehyd bildet ein β -Ketol in größerem Maße als die *para*- und *meta*-Verbindungen, wenn man die Bildung von **7b** mitberücksichtigt. Bei den Umsetzungen *ortho*-substituierter Benzaldehyde mit unterschüssigem Diazomethan entstehen keine Epoxide, dagegen überwiegend β -Ketol und Acetophenon. Hier konkurrieren wahrscheinlich die Epoxid-Bildung und die Bildung des α -Hydroxydiazomethans miteinander.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Beckman IR-4. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (TMS als interner Standard): Varian A-60. — UV-Spektren: Beckman DK 1. — Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*¹²⁾ ausgeführt. Präparative (Dick)-Schichtchromatographie (PSC): Kieselgel PF₂₅₄ (E. Merck) auf 20 × 40-cm-Platten.

Ausgangsverbindungen: *o*- und *p*-Cyanbenzaldehyde wurden durch Oxidation von *o*- bzw. *p*-Tolunitril mit Chromtrioxid/Acetanhydrid dargestellt¹³⁾. *m*-Cyanbenzaldehyd wurde aus *m*-Cyanbenzalbromid durch Hydrolyse mit CaCO_3 erhalten¹⁴⁾. 100 ml äther. Diazomethanlösung wurden aus 10.0 g *N*-Nitroso-*N*-methylharnstoff nach dem Standardverfahren¹⁵⁾ hergestellt.

Versuche mit *o*-Cyan(bzw. Chlor)benzaldehyd und Diazomethan im Molverhältnis 2 : 1

1,3-Bis(o-cyanphenyl)-3-hydroxy-1-propanon (4a): 10.0 g (76 mmol) *o*-Cyanbenzaldehyd **1a** wurden in 400 ml absol. Äther gelöst. Zur Hälfte dieser Lösung gab man bei -10°C 60 ml (ca. 40 mmol) äther. Diazomethanlösung. Nach 30 min wurde die andere Hälfte der Aldehydlösung zugegeben und über Nacht stehengelassen. Das ausgeschiedene β -Ketol wurde abfiltriert. Ausb. 3.5 g (33%), Schmp. $123-125^\circ\text{C}$ (aus Petroläther/Chloroform). — IR (KBr): 3472 (OH), 2232 (CN), 1686 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (276.3) Ber. C 73.9 H 4.37 N 10.1 Gef. C 73.6 H 4.40 N 10.0

3-(o-Carbamoylphenyl)-1-(o-cyanphenyl)-2-propen-1-on (5a): 0.50 g **4a** wurden in 15 ml Äthanol 1 h erhitzt. Beim Abkühlen fielen blaßgrüne Nadeln vom Schmp. 185°C (aus Methanol) aus. Ausb. 0.30 g (60%). — IR (KBr): 3367, 3195 (NH_2), 2237 (CN), 1650 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (276.3) Ber. C 73.9 H 4.37 N 10.1 Gef. C 73.6 H 4.29 N 10.2

1,3-Bis(o-chlorphenyl)-3-hydroxy-1-propanon (4b): 18.6 g (0.134 mol) *o*-Chlorbenzaldehyd (**1b**) wurden in 100 ml absol. Äther gelöst. Zum halben Volumen dieser Lösung tropfte man bei -5°C unter Rühren 100 ml äther. Diazomethanlösung (ca. 0.066 mol). Nach 2 h ließ man die andere Hälfte der Lösung zulaufen und über Nacht stehen. Danach wurde das Reaktionsgemisch wiederum

¹²⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961); *W. Walisch* und *O. Jaenicke*, Microchim. Acta **1967**, 1147.

¹³⁾ *O. Schales* und *W. Graefe*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4486 (1952).

¹⁴⁾ *A. L. Davis*, *C. G. Skinner* und *W. Shire*, Arch. Biochem. Biophys. **87**, 88 (1960).

¹⁵⁾ *F. Arndt*, Org. Synth., Coll. Vol. II, 165, 461 (1943).

mit 100 ml äther. Diazomethanlösung versetzt, um noch vorhandenen Aldehyd umzusetzen. Nach 24 h wurde der Äther i. Vak. abgezogen; 19.3 g gelbes Öl blieben zurück. Dieses Öl wurde auf PSC-Platten aufgetragen und mit Chloroform/Petroläther (2 : 3) grob in 2 Hauptzonen aufgetrennt. Die untere wurde mit Essigester eluiert und erneut mit Benzol chromatographiert. Es bildeten sich 3 Zonen aus. Beim Eluieren mit heißem Petroläther isolierte man aus der mittleren Zone 5.1 g (13.1 %) β -Ketol **4b**, das bei tiefer Temp. kristallisierte. Schmp. 46–48°C (Petroläther). – IR (KBr): 3200 (breit, OH), 1707 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (295.2) Ber. C 61.0 H 4.10 Cl 24.0 Gef. C 61.0 H 4.02 Cl 24.2

1,4-Bis(o-chlorphenyl)-4-hydroxy-2-butanon (7b)

a) Aus der oben abgetrennten unteren Zone erhielt man 2.2 g (5.3 %) **7b** beim Eluieren mit Essigester; farblose Kristalle vom Schmp. 74°C (aus Petroläther).

b) 0.2 g **4b** versetzte man mit 20 ml äther. Diazomethanlösung und ließ mehrere Tage im Eisschrank stehen. Nach Entfernen des Äthers wurde das Öl auf PSC-Platten mit Benzol getrennt. Aus der unteren Hauptzone isolierte man 70 mg (33 %) **7b**, im IR-Spektrum und Schmp. übereinstimmend mit dem Produkt nach a).

IR (KBr): 3360 (breit, OH), 1720 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 4.46$ (CH), 6.11 (CH_2 -1), 6.96, 7.28 (CH_2 -3).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (309.2) Ber. C 62.2 H 4.57 Cl 22.9 Gef. C 62.1 H 4.60 Cl 22.5

1-(o-Cyanphenyl)-3-hydroxy-3-(p-nitrophenyl)-1-propanon (9): Zur Suspension von 4.3 g (33 mmol) **1a** und 5.0 g (33 mmol) *p*-Nitrobenzaldehyd in 300 ml Äther wurden bei -5°C 100 ml äther. Diazomethanlösung zugetropft. Nach 1 h gab man die gleichen molaren Mengen beider Aldehyde zu und ließ über Nacht stehen. Der Niederschlag, der **4a**, **9** und **11** enthält, wurde abgesaugt und mit wenig heißem Chloroform digeriert. Blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 162°C (aus Aceton), Ausb. 0.5 g (4.3 %) **9**. – IR (KBr): 3473 (OH), 2200 (CN), 1676 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (296.3) Ber. C 64.9 H 4.08 N 9.5 Gef. C 65.0 H 4.04 N 9.3

1-(o-Cyanphenyl)-3-(p-nitrophenyl)-2-propen-1-on (10): 0.5 g **9** wurden in 5 ml Acetanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat 30 min erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich gelbe Kristalle vom Schmp. 264–266°C (aus Essigsäure) ab, Ausb. 0.30 g (32%).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (278.3) Ber. C 69.1 H 3.62 N 10.1 Gef. C 69.0 H 3.66 N 9.8

4,4,4-Trichlor-1-(o-cyanphenyl)-3-hydroxy-1-butanon (12): Eine Lösung von 14.7 g (0.1 mol) Chloral (wasserfrei) in 50 ml Äther wurde mit 200 ml äther. Diazomethanlösung bei -5°C versetzt. Nach 3 h gab man 13.1 g (0.1 mol) **1a** dazu und ließ über Nacht stehen. Dann wurden weitere 50 ml äther. Diazomethanlösung zugesetzt und 24 h stehengelassen. Der ausgefallene Niederschlag (**4a**, 38 %) wurde abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wurde auf PSC mit Chloroform/Acetonitril (16 : 1) gereinigt. Ausb. 1.3 g (4.2 %) **12** in farblosen Nadeln vom Schmp. 115–123°C (aus CCl_4).

IR (KBr): 3333 (OH), 2210 (CN), 1695 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 5.15$ (CH), 6.32, 6.42 (CH_2).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (292.6) Ber. C 45.2 H 2.76 Cl 36.4 N 4.8 Gef. C 44.2 H 2.79 Cl 36.7 N 4.4

1,3-Bis(o-chlorphenyl)-2-propen-1-on (6b)

a) Analog **10** wurden mit 0.10 g **4b** gelbe Kristalle vom Schmp. 48–49°C (aus Äthanol) erhalten.

b) Zur Lösung aus 1.4 g **1b** und 1.54 g **3b** in 10 ml Methanol tropfte man bei 0°C 2.0 ml 10proz. NaOH-Lösung. Nach einiger Zeit schied sich das Chalkon **6b** ab, im Schmp. und Misch-Schmp. übereinstimmend mit dem Produkt nach a).

$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$ (277.2) Ber. C 65.0 H 3.64 Cl 25.6 Gef. C 65.0 H 3.60 Cl 25.5

Versuche mit *m*-Cyan(bzw. Chlor)benzaldehyd und Diazomethan im Molverhältnis 2 : 1

1,3-Bis(*m*-cyanphenyl)-3-hydroxy-1-propanon (16a): 8.4 g (66 mmol) *m*-Cyanbenzaldehyd (13a) wurden in 300 ml absol. Äther gelöst und die Hälfte dieser Lösung bei -5°C unter Rühren mit 50 ml (33 mmol) äther. Diazomethanlösung versetzt. Nach 2 h wurde die zweite Hälfte der Aldehydlösung zugegeben und über Nacht stehengelassen. Anschließend wurden 50 ml äther. Diazomethanlösung zugegeben, um noch vorhandenen Aldehyd umzusetzen. Nach Abziehen des Äthers blieben 8.5 g Öl, das mit heißem Petroläther mehrmals digeriert wurde. Der unlösliche ölige Rest wurde auf PSC mit Chloroform/Methanol (50:1) aufgetrennt. Aus der Hauptzone erhielt man 1.7 g (9.6%) β -Ketol vom Schmp. $121-123^{\circ}\text{C}$ (aus Benzol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (276.3) Ber. C 73.9 H 4.38 N 10.1 Gef. C 74.4 H 4.35 N 9.8

Semicarbazon: Schmp. $189-191^{\circ}\text{C}$ (aus Äthanol).

Aus den vereinigten Petrolätherauszügen kristallisierten 3.6 g (38.6%) *m*-Cyanacetophenon (14a) vom Schmp. 98°C (Lit.¹⁶⁾ 99°C).

***m*-Cyanstyroloxid (15a):** Die obige Petrolätherphase wurde eingedampft und der ölige Rückstand auf PSC-Platten mit Benzol entwickelt. Die obere Zone lieferte 0.93 g (10%) Epoxid 15a, das durch Destillation ($85^{\circ}\text{C}/0.06$ Torr) gereinigt wurde. $n_D^{20} = 1.553$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 6.12$ (q, CH), 6.83, 7.75 (CH_2 , $J_{\text{AB}} = 5.0$ Hz, $J_{\text{AX}} = 4.0$ Hz, *cis*, $J_{\text{BX}} = 2.0$ Hz, *trans*).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ (145.2) Ber. C 74.5 H 4.86 N 9.6 Gef. C 74.1 H 4.85 N 9.4

Aus der unteren Zone isolierte man weitere 0.48 g (6.0%) 14a.

1,3-Bis(*m*-cyanphenyl)-2-propen-1-on (17a): Analog 10 aus 0.20 g 16a, farblose Kristalle vom Schmp. $211-213^{\circ}\text{C}$ (aus Äthanol).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (258.3) Ber. C 79.1 H 3.90 N 10.8 Gef. C 78.7 H 3.79 N 10.8

1,3-Bis(*m*-chlorphenyl)-3-hydroxy-1-propanon (16b): Eine Lösung von 18.6 g (0.134 mol) 13b in 80 ml Äther wurde mit der halbmolaren Menge äther. Diazomethanlösung versetzt, wobei 18.1 g Öl erhalten wurden. 9.0 g des Öles wurden auf PSC-Platten mit Petroläther/Chloroform (3:2) entwickelt. Aus der untersten Zone isolierte man 3.9 g Öl, das wiederum auf PSC-Platten mit Benzol getrennt wurde. Das aus der Hauptzone isolierte Öl wurde nochmal mit Chloroform chromatographiert. Aus der oberen Zone erhielt man 1.2 g (13%) β -Ketol 16b, das aus Petroläther bei tiefer Temp. farblose Kristalle vom Schmp. $58-60^{\circ}\text{C}$ bildete.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (295.2) Ber. C 61.0 H 4.10 Cl 24.0 Gef. C 61.2 H 4.09 Cl 24.5

5.0 g des nach 16b erhaltenen Öles wurden auf einer Kieselgelsäule mit Chloroform aufgetrennt. Die erste Fraktion enthielt 0.47 g (8.7%) *m*-Chlorstyroloxid 15b (im Gemisch mit 0.03 g *m*-Chlorbenzoesäure-methylester, anhand der IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nachgewiesen), und die zweite Fraktion lieferte 2.33 g (42%) *m*-Chloracetophenon (14b). *Semicarbazon*: 226°C (Äthanol) (Lit.¹⁷⁾ 232°C).

4,4,4-Trichlor-1-(*m*-cyanphenyl)-3-hydroxy-1-butanon (19): Zur Lösung von 3.9 g (30 mmol) 13a und 4.4 g (30 mmol) wasserfreiem Chloral in 100 ml absol. Äther gab man bei -5°C 100 ml äther. Diazomethanlösung. Nach 2 d Rühren wurde der Äther abgezogen und das Öl auf PSC-Platten mit Chloroform chromatographiert. Dabei bildeten sich 5 Hauptzonen. Die unterste Zone enthielt 0.42 g 16a und die dritte ergab 0.07 g 17a. Das aus der zweiten Zone isolierte Öl wurde erneut mit Chloroform chromatographiert. Das daraus erhaltene Öl kristallisierte langsam

¹⁶⁾ A. Wahl und J. Rolland, Ann. Chim. (Paris) 10, 31 (1928).

¹⁷⁾ M. A. Thorold Rogers, J. Chem. Soc. 1956, 2784.

und enthielt **19** und **20**. Diese wurden durch fraktioniertes Umkristallisieren aus Äther unter portionsweiser Zugabe von Petroläther getrennt.

Verbindung 19: Ausb. 0.9 g (10%), Schmp. 98–99°C (aus Äther/Petroläther).

$C_{11}H_8Cl_3NO_2$ (292.6) Ber. C 45.2 H 2.76 Cl 36.4 N 4.8 Gef. C 45.2 H 2.74 Cl 36.6 N 4.8

Semicarbazon: Schmp. 233–236°C (aus Äthanol).

*1,1,1-Trichlor-4-(*m*-cyanphenyl)-3,4-epoxy-2-butanol (20)*: Nach fraktioniertem Umkristallisieren erhielt man 0.15 g (1.7%) **20** vom Schmp. 138°C (aus CCl_4). – IR (KBr): 3310 (OH), 2220 (CN), 1227cm^{-1} (Epoxid).

$C_{11}H_8Cl_3NO_2$ (292.6) Ber. C 45.2 H 2.76 Cl 36.4 N 4.8 Gef. C 44.8 H 2.73 Cl 36.2 N 4.6

Versuche mit *p*-Cyan(bzw. Chlor)benzaldehyd und Diazomethan im Molverhältnis 2 : 1

*1,3-Bis(*p*-cyanphenyl)-3-hydroxy-1-propanon (22a)*: Zur Lösung von 5.0 g (38 mmol) *p*-Cyanbenzaldehyd (**21a**) in 200 ml Äther wurde bei –5°C 60 ml äther. Diazomethanlösung zugetropft. Nach 2 h gab man die gleiche Menge Aldehydlösung zu und ließ über Nacht stehen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und durch vorsichtiges Einengen des Filtrates i. Vak. weiteres β -Keton isoliert. Ausb. 2.5 g (24%), farblose Kristalle vom Schmp. 147°C (aus Aceton).

IR (KBr): 3425 (OH), 2210 (CN), 1688cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ ($[CD_3]_2CO$): $\tau = 4.56$ (CH), 5.28 (d, OH), 6.42, 6.62 (CH₂, $J_{AB} = 16.5$ Hz, $J_{AX} = 7.5$ Hz, $J_{BX} = 5.0$ Hz).

$C_{17}H_{12}N_2O_2$ (276.3) Ber. C 73.9 H 4.38 N 10.1 Gef. C 73.7 H 4.39 N 9.6

Semicarbazon: Schmp. 211°C (aus Acetonitril).

*1,3-Bis(*p*-cyanphenyl)-2,3-epoxy-1-propanol (25a)*: Das Ätherfiltrat (vom obigen Versuch) wurde eingedampft und der ölige Rückstand mehrfach mit heißem Petroläther digeriert. Das zurückbleibende Öl wurde mit Äther aufgenommen und daraus erhielt man 0.54 g (5.1%) Oxiran **25a** vom Schmp. 177°C (aus Äthanol).

IR (KBr): 3450 (OH), 2240 (CN), $1254, 905\text{cm}^{-1}$ (Epoxid).

$C_{17}H_{12}N_2O_2$ (276.3) Ber. C 73.9 H 4.38 N 10.1 Gef. C 73.8 H 4.32 N 10.1

p*-Cyanstyroloxid (28a)*: Die Petrolätherauszüge aus dem vorstehenden Versuch wurden eingedampft und der ölige Rückstand auf einer Kieselgelsäule mit Chloroform chromatographiert. Aus der ersten Fraktion isolierte man 0.35 g (6.2%) Epoxid **28a, das bei tiefer Temp. erstarrte. Schmp. 38°C (aus Petroläther).

IR (KBr): $1250, 877\text{cm}^{-1}$ (Epoxid). – $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): $\tau = 6.11$ (CH), 6.82, 7.26 (2m, CH₂).

C_9H_7NO (145.2) Ber. C 74.5 H 4.86 N 9.6 Gef. C 74.5 H 4.82 N 9.4

Die zweite Hauptfraktion enthielt zwei Produkte, die auf PSC-Platten mit Benzol getrennt wurden. Aus der unteren Zone wurden 0.14 g (2.0%) *p*-Cyanphenylaceton (**26a**) isoliert, farblose Kristalle vom Schmp. 78–80°C (aus Petroläther).

$C_{16}H_9NO$ (159.2) Ber. C 75.5 H 5.70 N 8.8 Gef. C 75.4 H 5.69 N 8.9

Semicarbazon: Schmp. 190°C (aus Äthanol).

Die obere Zone lieferte 1.5 g (27%) *p*-Cyanacetophenon (**24a**) vom Schmp. 53–54°C (aus Äthanol/Wasser) (Lit.¹⁸⁾ 54–56°C).

*1,3-Bis(*p*-cyanphenyl)-2-propen-1-on (23a)*: Analog **10** erhielt man aus 1.0 g **22a** 0.74 g (79%) **23a**, gelbe Nadeln vom Schmp. 210°C (aus Essigsäure).

$C_{17}H_{10}N_2O$ (258.3) Ber. C 79.1 H 3.90 N 10.8 Gef. C 78.5 H 3.93 N 10.9

¹⁸⁾ L. Friedman und H. Shechter, J. Org. Chem. **26**, 2522 (1961).

4,4,4-Trichlor-1-(*p*-cyanphenyl)-3-hydroxy-1-butanon (**29**) und 1,1,1-Trichlor-4-(*p*-cyanphenyl)-3,4-epoxy-2-butanol (**30**): 14.7 g (0.1 mol) wasserfreies Chloral in 50 ml Äther und 13.1 g (0.1 mol) **21a** wurden nach der für **12** angegebenen Vorschrift mit Diazomethan umgesetzt. Der Niederschlag (**22a**) wurde abgesaugt und der Äther i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde auf PSC-Platten mit Chloroform/Methanol (125:1) chromatographiert. Aus der dritten Zone erhielt man ein Gemisch aus **29** und **30**. Mit wenig Chloroform konnte als Hauptprodukt das β -Keton **29** herausgelöst werden; Ausb. 1.8 g (6.2%), farblose Kristalle vom Schmp. 110–112°C (aus Äther/Petroläther).

IR (KBr): 3400 (OH), 2230 (CN), 1690 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (292.6) Ber. C 45.2 H 2.76 Cl 36.4 N 4.8 Gef. C 45.2 H 2.73 Cl 36.2 N 4.6
Semicarbazon: Schmp. 246°C (aus Äthanol).

30 wurde als in Chloroform schwer lösliches Produkt isoliert, farblose Nadeln vom Schmp. 182°C (aus Benzol), Ausb. 0.41 g (1.4%).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (292.6) Ber. C 45.2 H 2.76 Cl 36.4 N 4.8 Gef. C 44.7 H 2.72 Cl 36.7 N 4.7

1,3-Bis(*p*-chlorphenyl)-3-hydroxy-1-propanon (**22b**) und 1,4-Bis(*p*-chlorphenyl)-3-hydroxy-1-butanon (**27b**): 18.6 g (0.134 mol) *p*-Chlorbenzaldehyd (**21b**) wurden wie bei **4b** mit 100 ml äther. Diazomethanlösung versetzt. Nach Abziehen des Äthers wurde der ölige Rückstand auf PSC-Platten mit Chloroform/Petroläther (2:3) dreimal entwickelt; dabei bildeten sich 3 Hauptzonen.

a) *Aufarbeitung der untersten Zone*: Das daraus isolierte Öl wurde erneut auf PSC-Platten mit Chloroform chromatographiert, wobei es in 7 Zonen aufgetrennt wurde. Das aus der Hauptzone erhaltene Öl wurde nochmals mit Benzol chromatographisch gereinigt. Man erhielt 2.7 g gelbes Öl, das nach einigen Tagen kristallisierte. Durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther/Äther (1:1) wurden 2.0 g (11%) des β -Ketols **22b** und 0.4 g (2.0%) des homologen β -Ketols **27b** isoliert.

22b: Farblose Kristalle vom Schmp. 78–80°C (aus Petroläther). – IR (KBr): 3485 (OH), 1673 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (295.2) Ber. C 61.0 H 4.10 Cl 24.0 Gef. C 61.0 H 4.01 Cl 24.2

Semicarbazon: Schmp. 176–178°C (aus Äthanol).

27b: Farblose Nadeln vom Schmp. 108–109°C (aus CCl_4). – IR (KBr): 3480 (OH), 1681 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): τ = 5.65 (m, CH), 7.03, 7.27 (2d, CH_2).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2$ (309.2) Ber. C 62.2 H 4.57 Cl 22.9 Gef. C 61.9 H 4.48 Cl 23.3

Semicarbazon: Schmp. 158°C (aus Benzol).

b) *Die mittlere Zone* lieferte 6.5 g (35%) *p*-Chloracetophenon (**24b**); Semicarbazon: Schmp. 198°C (Lit.¹⁷⁾ 200–201°C).

c) *Die oberste Zone* wurde mit Äther eluiert und das isolierte Öl im Kugelrohr bei 55–60°C/0.66 Torr destilliert. Es bestand aus einem Gemisch von 2.6 g (14%) *p*-Chlorstyroloxid (**28b**) und 0.8 g *p*-Chlorbenzoesäure-methylester. Ihr Mengenverhältnis wurde aus den Integrationswerten des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bestimmt.

1,3-Bis(*p*-chlorphenyl)-2-propen-1-on (**23b**): Wie bei **10** aus 0.8 g **22b**, blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 157°C (aus Äthanol) (Lit.¹⁹⁾ 157–159°C).

¹⁹⁾ F. Straus und A. Ackermann, Ber. Deut. Chem. Ges. **42**, 1804 (1909); T. I. Crowell, R. T. Kemp, R. E. Lutz und A. A. Wall, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4638 (1968); H. S. Mehra, J. Indian Chem. Soc. **45**, 178 (1968).