

# [4 + 2]-Cycloadditionen von 2-Cyclopropyliden-1,3-dionen mit elektronenreichen Alkinen

Elmar Vilsmaier\* and Ruprecht Baumheier

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 27. Dezember 1988

**Key Words:** 2-Cyclopropylidene-1,3-diones / Hetero Diels-Alder reaction / Cyclopropane derivatives

Cyclopropylidenedimedon **3**, eine unbeständige und hochreaktive Zwischenstufe, kann durch Inamine **7a–c**, f, Inether **7d** oder Phenylacetylen (**7e**) in einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden. Die resultierenden Cycloaddukte **8a–d**, f sind zu Carbonsäurederivaten **9a–d**, f hydrolysierbar, die entsprechend ihrer Herstellung über die Reaktionssequenz **17** → **5** → **8** → **9** als Produkte einer zweifachen nucleophilen Substitution am Cyclopropan anzusehen sind. Das Cycloaddukt **8e** läßt sich dagegen nur unter Öffnung des Dreirings zu **11** hydrolysieren. Analog können die 2-Cyclopropyliden-1,3-dione **13A–13C** durch Aminocyclopropylierung von CH-Säuren **18A–18C** und anschließende Desaminierung erzeugt und unter Zusatz von Ethoxyacetylen (**7d**) oder Ethylvinylether (**4**) zu den Cycloaddukten **14A**, **14B** und **15C** abgefangen werden.

## [4 + 2] Cycloaddition Reactions of 2-Cyclopropylidene-1,3-diones with Electron-Rich Alkynes

Cyclopropylidenedimedone **3**, an unstable and highly reactive intermediate, is trapped in a Hetero Diels-Alder reaction by the addition of ynamines **7a–c**, f, ynether **7d**, or phenylacetylene (**7e**). Hydrolysis of the resulting cycloadducts **8a–d**, f leads to carboxylic acid derivatives **9a–d**, f. The latter may be regarded as the result of a twofold nucleophilic substitution at a cyclopropane system according to their synthesis by the sequence **17** → **5** → **8** → **9**. An opening of the cyclopropane ring takes place during hydrolysis of cycloadduct **8e** producing **11**. Analogously, 2-cyclopropylidene-1,3-diones **13A–13C** can be generated by aminocyclopropylation of CH acids **18A–18C** and subsequent deamination induced by an acylation reaction. Trapping of **13A–13C** by ethoxyacetylene (**7d**) or ethyl vinyl ether (**4**) provides the analogous cycloadducts **14A**, **B** and **15C**.

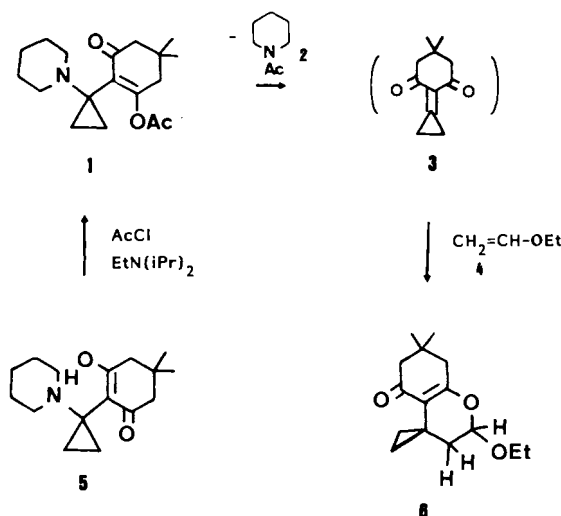
Acetyl(piperidinocyclopropyl)dimedon **1**, das sich durch Acetylierung von **5** erhalten läßt, erwies sich als geeignetes Ausgangsmaterial zur Erzeugung von Cyclopropylidenedimedon **3**<sup>1)</sup>. Olefin **3** stellt eine hochreaktive Zwischenstufe dar, die mit Enolechtern wie z. B. **4** zu **6** abgefangen werden konnte<sup>1)</sup>. Diese Cycloaddition von **3** mit **4** läßt sich als Teilschritt einer zweifachen nucleophilen Substitution an einem Cyclopropanderivat auffassen (Lit.<sup>1–5)</sup> und hier zitierte Arbeiten).

reichen Alkinen für das Synthesekonzept der zweifachen nucleophilen Substitution am Cyclopropan untersucht.

## Elektronenreiche Alkine **7** als Abfangreagentien für Cyclopropylidenedimedon **3**

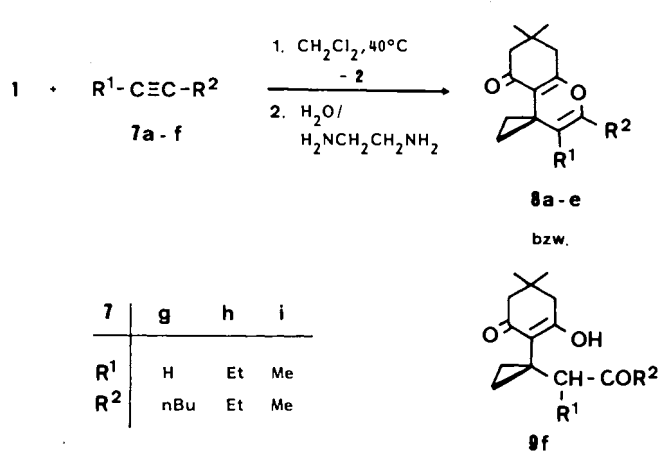
Erhitzen des acylierten Dimedonderivates **1** in Dichlormethan in Gegenwart eines Inamins **7a–c**, f, des Inethers

Schema 1



Elektronenreiche Alkine sollten ebenfalls in der Lage sein, die Zwischenstufe **3** in einer Cycloaddition abzufangen. Inamine und Inether gelten als Syntheseäquivalente für Amid- bzw. Ester-d<sup>2</sup>-Synthone; deshalb haben wir die Verwendbarkeit von elektronen-

Schema 2



7-9	a	b	c	d	e	f
R <sup>1</sup>	Me	Ph	Ph	H	H	H
R <sup>2</sup>	NEt <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	NMePh	OEt	Ph	NMePh

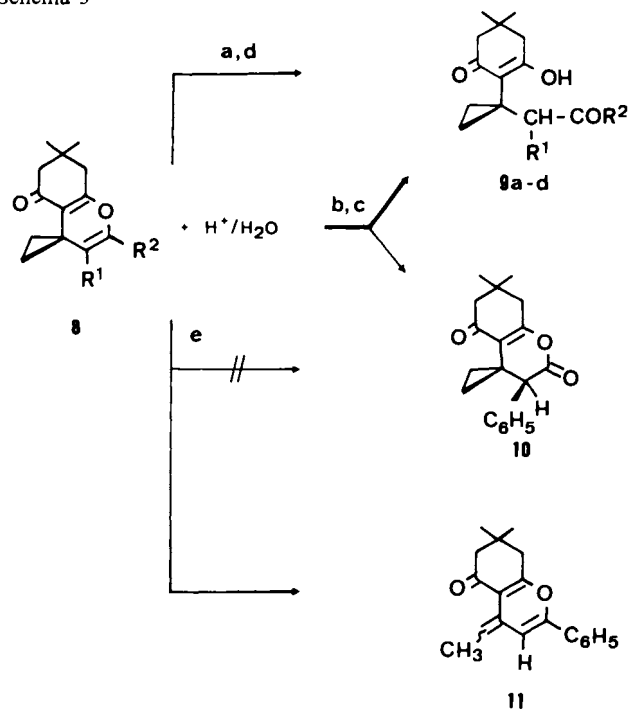
**7d** oder von Phenylacetylen (**7e**) führt zu Cycloaddukten **8a–f**.

Während Inamine im Molverhältnis 1:1 eingesetzt werden können, verwendet man Ethoxyacetylen (**7d**) wegen seiner hohen Flüchtigkeit in doppelter molarer Menge. Phenylacetylen muß in hohem Überschuß zugesetzt werden, um ein Cycloaddukt **8e** zu erzeugen. Nach Abtrennen des Acetyl-piperidins **2** durch Ethylendiamin/Wasser und Destillieren bzw. Umkristallisieren erhält man die reinen Cycloaddukte **8a–e** mit 64–80% Ausbeute. Bei **8f** tritt trotz des Zusatzes von Ethylendiamin partielle Hydrolyse auf; in diesem Falle wird deshalb das Cyclopropylacetamid **9f** isoliert, das nach vollständiger Hydrolyse mit 61% Ausbeute erhältlich ist.

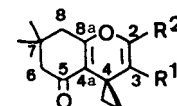
1-Hexin (**7g**), 3-Hexin (**7h**) oder 2-Butin (**7i**) geben, auch in großem Überschuß zugesetzt, keine Abfangprodukte **8**; hierbei werden lediglich Folgeprodukte beobachtet, die sich aus **3** ohne Mitwirkung eines Abfängers bilden<sup>1)</sup>.

Die Inamin- bzw. Inether-Cycloaddukte **8a–d** lassen sich durch wäßrige  $\text{NaHSO}_4$ - bzw.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung zu den Carbonsäurederivaten **9a–d** hydrolysieren. Dabei benötigt die Hydrolyse der Phenyl-substituierten Derivate **8b, c** höhere Reaktionstemperaturen. Zusätzlich wird hier das Lacton **10** als Nebenprodukt gebildet. **10** wurde aus der Hydrolyse von **8c** mit 5% Ausbeute neben **9c** (79% Ausb.) isoliert; im Hydrolyseansatz von **8b** wurde es <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch in einer ähnlich geringen Menge nachgewiesen. Das Cycloaddukt **8e** ist unter diesen Bedingungen hydrolyseresistent. Auch durch Erhitzen in 35proz. Schwefelsäure konnte keine Öffnung des Pyransystems erreicht werden; unter Ringöffnung des Cyclopropans entstand das Ethyldenpyran-Derivat **11** mit 86% Ausbeute als isomerenfreie Verbindung. Die Konfiguration konnte hier nicht zugeordnet werden.

Schema 3



Die Regiochemie der Cycloaddition wird durch die Hydrolyse der Cycloaddukte **8a–d, f** zu den Carbonsäurederivaten **9a–d, f** bewiesen. Die ausschließliche Bildung der Cycloaddukte der Konstitution **8a–e** läßt sich auch eindeutig aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ableiten. Dabei gibt sich die Keten-O,O- bzw. -O,N-acetal-Doppelbindung in **8a–d** durch eine ausgeprägte Differenz der  $\delta$ -Werte der beiden C-Atome zu erkennen (s. Tab. 2, C-2 und C-3). Ebenso folgt aus der Hochfeldverschiebung des Dubletts für C-3 und der

Tab. 1. <sup>13</sup>C-NMR-Daten<sup>a)</sup> der Cycloaddukte **8a–e**,  $\delta$ -Werte, 50.28 MHz

	Chromen-on-Gerüst <sup>b)</sup>							Cyclopropan -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - t [ <sup>1</sup> J <sub>CH,H</sub> Hz]	Weitere Signale (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C-7 (q)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
	C-2 (s)	C-3 (s)	C-4 (s)	C-4a (s)	C-5 (s)	C-6/C-8 (t)	C-7 (s)					C-8a <sup>c)</sup> (s)
<b>8a</b>	145.1	109.9 <sup>d)</sup> (s)	19.0	110.2 <sup>d)</sup>	197.7	52.7 41.8	31.0	167.4	9.3 [163]	27.9	10.1(q)	46.2(t), 12.8(q)
<b>8b</b>	147.7	114.8 (s)	19.2	111.1	197.5	52.8 41.9	31.1	167.1	10.2 [163]	28.0	134.9(s), 131.0(d), 127.3(d), 126.5(d)	45.8(t), 12.9(q)
<b>8c</b>	146.5	118.7 (s)	19.5	111.0	197.5	52.7 41.8	31.1	167.4	10.5 [163]	27.9	—	37.4(q)
<b>8d</b>	153.8	83.1 (d)	16.2	112.0	197.4	52.2 41.5	31.1	165.7	14.6 [162]	27.9	—	64.0(t), 14.1(q)
<b>8e</b>	146.7	111.4 (d)	16.7	110.6	197.8	52.2 41.9	31.2	167.0	15.2 [163]	28.0	—	132.7(s), 128.4(d), 123.6(d)

<sup>a)</sup> Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , TMS als interner Standard, Meßtemperatur 20°C. — <sup>b)</sup> Numerierung siehe Formel. — <sup>c)</sup> Deutliche <sup>2</sup>J<sub>CH</sub>-Kopplung (<sup>2</sup>J<sub>CH</sub> ≈ 9 Hz; Aufspaltung in ein t) vorhanden. — <sup>d)</sup> Nicht eindeutig zuzuordnen.

## [4+2]-Cycloadditionen von 2-Cyclopropyliden-1,3-dionen

Tieffeldverschiebung des Singulett für C-2 die  $\alpha$ -Phenylenelether-Struktur in **8e**.

Die Cyclopropaneinheit in **8a–e** gibt im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die erwarteten Signale (Tab. 1); dabei erscheint das Signal für die beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen mit der für ein Cyclopropan typischen Kopplungskonstante von ca. 160 Hz. Gleiches gilt für die Cyclopropan- $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Hydrolyseprodukte, für die exemplarisch von **9a, d, f** ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Tab. 2) findet man für die Cyclopropanprotonen der Cycloaddukte **8a–e** zwei Signalsysteme vom AA'XX'-Typ, die deutlich ( $\Delta\delta = 0.9\text{--}1.5\text{ ppm}$ ) voneinander getrennt sind. Im Gegensatz dazu sind in den Hydrolyseprodukten **9a–d, f** beide Cyclopropan-Signalsysteme hochfeldverschoben; sie sind nur wenig voneinander getrennt ( $\Delta\delta = 0.14\text{--}0.40\text{ ppm}$ ).

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten<sup>a)</sup> der Cycloaddukte **8a–e**;  $\delta$ -Werte, 200 MHz

	Dimedon			Cyclopropan		$R^1$	$R^2$
	$\text{CH}_3$ (s)	$\text{CH}_2$ (s)	$\text{CH}_2$ (s)	AA'XX'-System ( $m_c, 2H$ )	( $r_c, 2H$ )		
<b>8a</b>	1.05	2.16	2.21	0.70	1.64	1.37 (s,3H), 2.74 (q,4H)	
<b>8b</b>	1.09	2.21	2.29	0.28	1.60	6.99–7.04 7.20–7.29 (m, 5H)	0.91 (t,3H), 2.64 (q,4H)
<b>8c</b>	1.08	2.23	2.27	0.37	1.70	7.14–7.24 <sup>b)</sup> (m, 5H)	2.80 (s,3H), 6.72–6.81 (m,3H) <sup>b)</sup> , 6.97–7.01 (m,2H) <sup>b)</sup>
<b>8d</b>	1.06	2.17	2.29	0.25	1.74	3.22 (s,1H)	1.33 (t,3H), 3.80 (q,2H)
<b>8e</b>	1.10	2.21	2.39	0.43	1.91	4.74 (s,1H)	7.28–7.51 (m,5H)

<sup>a)</sup> Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ , TMS als interner Standard, Meßtemperatur  $20^\circ\text{C}$ . — <sup>b)</sup> Zuordnung zu  $R^1$  und  $R^2$  unsicher.

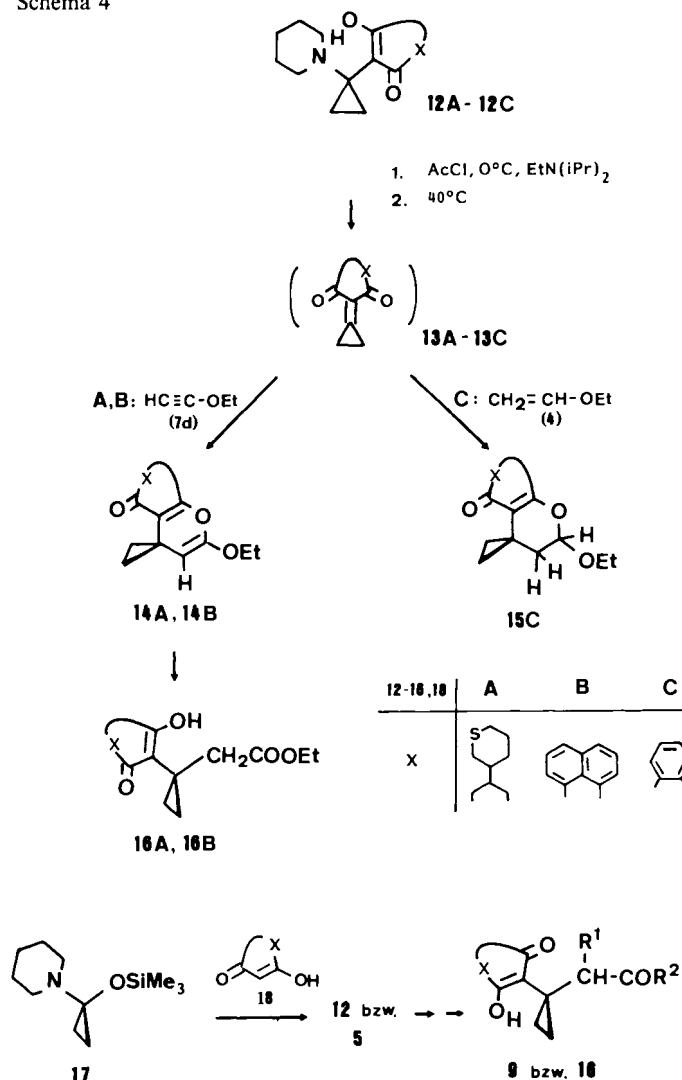
### Erzeugung und Hetero-Diels-Alder-Reaktion der 2-Cyclopropyliden-1,3-dione **13A–13C**

Die Hetero-Diels-Alder-Reaktion von Cyclopropylidenedimon **3** ermöglicht, wie bereits erwähnt, die Einführung eines  $d^2$ -Synthons in ein Cyclopropan. Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Synthesemethode zu testen, haben wir die Erzeugung von weiteren Cyclopropyliden-1,3-dionen und deren Abfangbarkeit in einer Hetero-Diels-Alder-Reaktion untersucht.

Dazu wurden die cyclopropylierten CH-Säuren **12A** bis **12C** bei  $0^\circ\text{C}$  acetyliert. Das entstandene Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe von Ethoxyacetylen (**7d**) ohne Zwischenisolierung der Acetylderivate erhitzt. Hierbei konnten aus **12A** und **12B** die Cycloaddukte **14A** und **14B** mit 55 bzw. 79% Ausbeute erhalten werden. **13C** ließ sich auf diese Weise nicht abfangen. Die Bildung von **13C** aus **12C** konnte jedoch nach Zusatz des reaktiveren Ethylvinylethers (**4**) an-

stelle von **7d** bewiesen werden (Bildung des Cycloaddukts **15C**, 35% Ausbeute).

### Schema 4



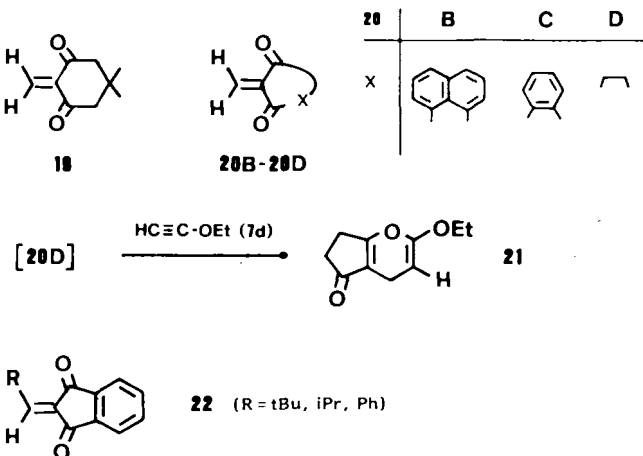
Die spirobicyclischen Pyran-Derivate **14A** und **14B** ergaben nach Hydrolyse die erwarteten substituierten Cyclopropylessigsäurederivate **16A** und **16B**. Das Cycloaddukt **15C** ließ sich unter diesen Bedingungen nicht hydrolysieren. Die Konstitutionen der erhaltenen Cycloaddukte **14A, 14B** und **15C** sowie der daraus resultierenden Hydrolyseprodukte **16A** und **16B** folgen aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (s. Exp. Teil). Es werden die erwarteten und die für das jeweilige Strukturelement charakteristischen Daten erhalten.

Die cyclopropylierten CH-Säuren **12A–12C** wurden aus dem Cyclopropylsilylether **17**<sup>6)</sup> und Indandion **18C**, 3-Hydroxy-1-phenalenon (**18B**) bzw. dem Thiopyranilcyclohexandion **18A**, einem für den Pflanzenschutz interessanten 1,3-Diketon<sup>7,8)</sup>, hergestellt. Die mit 59–67% Ausbeute erhaltenen Produkte liegen nach den IR-Daten als Amino-Enol-Derivate **12A–12C** vor (vgl. Lit.<sup>9)</sup>; das Auftreten einer Dicarboxylkonstitution kann nach dem Fehlen von

IR-Banden zwischen 1700 und 1800  $\text{cm}^{-1}$  eindeutig ausgeschlossen werden. Die Piperidinocyclopropane **12A**–**12C** sind in Chloroform schwer löslich, deswegen wurden die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren in einer  $\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_3\text{ONa}$ -Lösung aufgenommen. Dabei läßt sich klar die Cyclopropankonstitution im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch ein Singulett bei  $\delta = 44.5$ – $39.4$  sowie ein Triplett bei  $\delta = 16.8$ – $14.1$  mit der charakteristischen Kopplungskonstante von 161 bzw. 164 Hz erkennen. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Cyclopropanprotonen wie erwartet als hochfeldverschobene AA'BB'-Systeme.

Damit können 2-(2,6-Dioxocycloalkyl)cyclopropyl-substituierte Carbonsäurederivate **9** bzw. **16** aus dem N,O-Acetal **17** im Sinne einer zweifachen nucleophilen Substitution aufgebaut werden. Die Hetero-Diels-Alder-Reaktion stellt dabei einen Teilschritt dieser Synthesefolge dar. Die geringere Reaktivität von **13C** im Vergleich zu **3** bzw. **13A, B** hat eine Parallele in HMO-Rechnungen der Methylen-1,3-cycloalkandione<sup>10</sup>. Demnach besitzen das Dimedonderivat **19** und das Dioxophenalerivat **20B** am  $\beta$ -C-Atom der CC-Doppelbindung ein größeres Elektronendefizit als das entsprechende Indandionderivat **20C**; dies könnte die beobachteten Reaktivitätsunterschiede erklären.

Schema 5



Cycloadditionen von Methylen-1,3-dionen mit elektronenreichen Alkinen sind bekannt [z. B. **20D** mit Ethoxyacetylen (**7d**) zu **21**<sup>11</sup>]; gleiches gilt für die Umsetzung von Alkylenindandionen **22** mit Ethylvinylether (**4**) oder Dimethoxyethylen<sup>12</sup>. Die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen mit elektronenreichen Alkinen sind neben der Abfangmöglichkeit von unbeständigen Cyclopropyliden-Zwischenstufen **3** bzw. **13** vor allem unter dem Aspekt der zweifachen nucleophilen Substitution am Cyclopropan von Interesse.

Dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit und für die Gewährung eines Promotionsstipendiums für R. B. zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler FP 61, unkorrigiert. — IR-Spektren: Beckman IR-20A. —  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 200;

Tetramethylsilan als interner Standard. — Mikroanalysen: Perkin-Elmer-240-Elemental-Analyser.

[5,5-Dimethyl-3-oxo-2-(1-piperidinocyclopropyl)-1-cyclohexen-1-yl]-acetat (**1**): Nach Lit.<sup>11</sup> werden 2.63 g (10 mmol) 3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(1-piperidinocyclopropyl)-2-cyclohexen-1-on (**5**), 1.57 g (20 mmol) Acetylchlorid und 2.84 g (22 mmol) Ethyldiisopropylamin in 70 ml Dichlormethan zu **1** umgesetzt. Es wird nach einem modifizierten Verfahren aufgearbeitet: Der Rückstand wird nach Entfernen des Dichlormethans in 150 ml Diethylether aufgenommen und die Lösung nach 30 min. Stehenlassen bei  $-20^\circ\text{C}$  dekantiert. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bei  $0^\circ\text{C}$  gibt kristallines **1**, das zur weiteren Reinigung aus Diethylether/Pentan (1:1) umgefällt werden kann. Ausb. 2.90 g (95%), Schmp.  $89^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>11</sup>  $89^\circ\text{C}$ ). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1760\text{ cm}^{-1}$ , 1675, 1635 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ).

### Hetero-Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopropylidenedimendon 3 mit Alkinen 7a–f

Cycloaddukte **8**. Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 0.76 g (2.5 mmol) **1** in 30 ml Dichlormethan wird mit dem Alkin **7** versetzt [**7a**: 0.28 g (2.5 mmol); **7b**: 0.43 g (2.5 mmol); **7c**: 0.52 g (2.5 mmol); **7d**: 0.35 g (5.0 mmol); **7e**: 5.11 g (50 mmol)] und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden Lösungsmittel und überschüssiges Alkin i. Vak. abdestilliert; den verbleibenden Rückstand versetzt man mit 15 ml 1,2-Diaminoethan und 10 ml Wasser und extrahiert zweimal mit je 15 ml Pentan. Die aus der Pentanlösung erhaltenen Cycloaddukte werden durch Kristallisation (**8b, c** aus Methanol; **8d, e** aus Acetonitril) bzw. durch Kugelrohrdestillation (**8a**) gereinigt.

2-(Diethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-3,7,7-trimethylspiro[4H-chromen-4,1'-cyclopropan]-5-on (**8a**): Kugelrohrdestillation bei  $160^\circ\text{C}/0.003\text{ Torr}$ ; Ausb. 0.46 g (64%), Schmp.  $54^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1715\text{ cm}^{-1}$ , 1650, 1615 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_2$  (289.4) Ber. C 74.70 H 9.40 N 4.84  
Gef. C 74.3 H 9.32 N 4.7

2-(Diethylamino)-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-3-phenylspiro[4H-chromen-4,1'-cyclopropan]-5-on (**8b**): Ausb. 0.60 g (68%), Schmp.  $91^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1705\text{ cm}^{-1}$ , 1665, 1630 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ).

$\text{C}_{23}\text{H}_{29}\text{NO}_2$  (351.5) Ber. C 78.60 H 8.32 N 3.99  
Gef. C 78.5 H 8.21 N 4.0

5,6,7,8-Tetrahydro-7,7-dimethyl-2-(methylphenylamino)-3-phenylspiro[4H-chromen-4,1'-cyclopropan]-5-on (**8c**): 0.77 g (80%), Schmp.  $148^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1715\text{ cm}^{-1}$ , 1665, 1625 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NO}_2$  (385.5) Ber. C 81.01 H 7.06 N 3.63  
Gef. C 81.0 H 7.12 N 3.6

2-Ethoxy-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethylspiro[4H-chromen-4,1'-cyclopropan]-5-on (**8d**): Ausb. 0.45 g (72%), Schmp.  $122^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1730\text{ cm}^{-1}$ , 1675, 1625 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (248.3) Ber. C 72.55 H 8.12 Gef. C 72.5 H 8.07

5,6,7,8-Tetrahydro-7,7-dimethyl-2-phenylspiro[4H-chromen-4,1'-cyclopropan]-5-on (**8e**): Ausb. 0.46 g (66%), Schmp.  $169^\circ\text{C}$ . — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1675\text{ cm}^{-1}$  (breit), 1635 ( $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ).

$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (280.4) Ber. C 81.40 H 7.19 Gef. C 81.3 H 7.16

Hydrolyseprodukt 2-[1-(2-Hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)-cyclopropyl]-N-methyl-N-phenylacetamid (**9f**): Eine Lösung von 0.76 g (2.5 mmol) Acetyl-(piperidinocyclopropyl)-dimendon **1** in 30 ml Dichlormethan wird mit 0.33 g (2.5 mmol) Alkin **7f** versetzt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend gibt man 25 ml Wasser zu und rührt 30 min. Abtrennen der Dichlormethanlösung und Extraktion der wäßrigen Phase mit Dichlormethan ( $2 \times 20\text{ ml}$ ) gibt nach Entfernen des Dichlormethans und Verreiben

mit Ether (20 ml) **9f** als Feststoff, der aus Acetonitril umkristallisiert wird. Ausb. 0.50 g (61%), Schmp. 185°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1650 cm<sup>-1</sup> (breit), 1620 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 0.47 (m<sub>c</sub>, 2H), 0.61 (m<sub>c</sub>, 2H), 0.98 (s, 6H), 2.08 (s, 4H), 2.26 (s, 2H), 3.17 (s, 3H), 7.13–7.43 (m, 5H). — <sup>13</sup>C-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 194.4 (s), 176.2 (s), 145.9 (s), 130.7 (d), 128.7 (d), 128.7 (d), 114.3 (s), 51.5 (t), 42.3 (t), 38.0 (q), 32.3 (s), 29.0 (q), 15.2 (s), 14.2 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161 Hz).

C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> (327.4) Ber. C 73.37 H 7.70 N 4.28  
Gef. C 73.0 H 7.68 N 4.4

**Hydrolysen der Cycloaddukte 8a–d. Allgemeine Vorschrift:** Eine Lösung von 1.0 mmol Cycloaddukt **8** in 25 ml Dichlormethan wird mit 25 ml Säurepuffer versetzt und gerührt (a: 0.29 g **8a**, 1 M wäßrige NaHSO<sub>4</sub>-Lösung, 5 d bei 20°C; b: 0.35 g **8b**, 1 M wäßrige NaHSO<sub>4</sub>-Lösung, 5 d bei 50°C; c: 0.39 g **8c**, 1 M wäßrige NaHSO<sub>4</sub>-Lösung, 9 d bei 50°C; d: 0.25 g **8d**, ges. wäßrige KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung, 6 d bei 20°C). Anschließend wird mit ges. wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, die Dichlormethanolösung abgetrennt und die wäßrige Phase mit Dichlormethan (2 × 20 ml) extrahiert. Nach Entfernen des Dichlormethans i. Vak. und Reinigen des Rückstandes durch Destillation im rotierenden Kugelrohr (**9d**) bzw. durch Umkristallisation aus Diethylether/Pentan (1:1) (**9a**, **c**) bzw. durch eine Kombination beider Methoden (**9b**, umkristallisiert aus Pentan) erhält man **9a–d**. Aus der Mutterlauge der Umkristallisation von **9c** läßt sich nach Entfernen des Lösungsmittels, nachfolgender Kugelrohrdestillation und Umkristallisieren aus Pentan **10** isolieren.

*N,N*-Diethyl-2-[1-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)cyclopropyl]propionamid (**9a**): Ausb. 0.23 g (75%), Schmp. 83°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1640 cm<sup>-1</sup>, 1610 (breit) (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 0.40 (m<sub>c</sub>, 2H), 0.70 (m<sub>c</sub>, 2H), 0.97 (d, 3H), 0.98 (s, 6H), 1.07 (t, 3H), 1.13 (t, 3H), 2.13 (s, 4H), 3.09 (H<sub>A1</sub>), 3.52 (H<sub>B1</sub>) (ABX<sub>3</sub>-System, J<sub>A1B1</sub> = 13.5 Hz, 2H), 3.12 (H<sub>A2</sub>), 4.14 (H<sub>B2</sub>) (ABX<sub>3</sub>-System, J<sub>A2B2</sub> = 14.6 Hz, 2H), 3.23 (q, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 192.0 (s), 179.2 (s), 117.1 (s), 43.4 (t), 42.1 (d), 41.8 (t), 32.5 (s), 28.5 (q), 17.7 (s), 15.5 (q), 14.9 (q), 13.2 (q), 11.9 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 159 Hz).

C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub> (307.4) Ber. C 70.32 H 9.51 N 4.56  
Gef. C 70.2 H 9.50 N 4.5

*N,N*-Diethyl-2-[1-(2-hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)cyclopropyl]-2-phenylacetamid (**9b**): Destillation bei 215°C/0.02 Torr, Ausb. 0.26 g (70%), Schmp. 71°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1650 cm<sup>-1</sup>, 1640, 1620 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 0.30 (m<sub>c</sub>, 2H), 0.70 (m<sub>c</sub>, 2H), 0.90 (t, 3H), 0.95 (s, 6H), 1.04 (t, 3H), 2.15 (s, 4H), 3.19 (q, 2H), 3.24 (H<sub>A</sub>), 3.41 (H<sub>B</sub>) (ABX<sub>3</sub>-System, J<sub>AB</sub> = 13.5 Hz, 2H), 4.39 (s, 1H), 7.24–7.32 (m, 5H).

C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub> (369.5) Ber. C 74.76 H 8.46 N 3.79  
Gef. C 74.7 H 8.29 N 3.7

2-[1-(2-Hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)cyclopropyl]-*N*-methyl-*N*,2-diphenylacetamid (**9c**): Ausb. 0.32 g (79%), Schmp. 147°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1650 cm<sup>-1</sup>, 1635, 1615 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 0.62 (m<sub>c</sub>, 2H), 0.90 (m<sub>c</sub>, 2H), 1.04 (s, 6H), 2.15 (s, 2H), 2.16 (s, 2H), 3.12 (s, 3H), 4.49 (s, 1H), 6.75–6.79 (m, 2H), 7.13–7.30 (m, 8H).

C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub> (403.5) Ber. C 77.39 H 7.24 N 3.47  
Gef. C 77.2 H 7.26 N 3.2

2-[1-(2-Hydroxy-4,4-dimethyl-6-oxo-1-cyclohexen-1-yl)cyclopropyl]essigsäure-ethylester (**9d**): Ausb. 0.19 g (71%), Sdp. 135°C/0.005 Torr. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1740 cm<sup>-1</sup>, 1650, 1620 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 0.56 (m<sub>c</sub>, 2H),

0.77 (m<sub>c</sub>, 2H), 1.01 (s, 6H), 1.22 (t, 3H), 2.22 (s, 4H), 2.35 (s, 2H), 4.08 (q, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 192.0 (s), 176.7 (s), 115.4 (s), 61.4 (t), 50.5 (t), 43.7 (t), 32.3 (s), 28.7 (q), 14.4 (q), 14.3 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 165 Hz), 13.7 (s).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (266.3) Ber. C 67.65 H 8.33 Gef. C 66.6 H 8.17

5,6,7,8-Tetrahydro-7,7-dimethyl-3-phenylspiro[chroman-4,1'-cyclopropan]-2,5-dion (**10**): Destillation bei 200°C/0.03 Torr, Ausb. 0.014 g (5%), Schmp. 108°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1785 cm<sup>-1</sup>, 1670, 1635 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.77 (m<sub>c</sub>, 2H), 0.89 (s, 3H), 1.00 (m<sub>c</sub>, 1H), 1.05 (s, 3H), 2.23 (s, 1H), 2.24 (s, 1H), 2.22 (H<sub>A</sub>), 2.42 (H<sub>B</sub>) (AB-System, J<sub>AB</sub> = 18.0 Hz, 2H), 2.67 (m<sub>c</sub>, 1H), 3.20 (s, 1H), 7.28–7.39 (m, 5H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub> (296.4) Ber. C 77.00 H 6.80 Gef. C 76.9 H 6.84

Hydrolyse des Cycloadduktes **8e** zu 4-Ethyliden-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-2-phenyl-4H-chromen-5-on (**11**): Eine Lösung von 0.14 g (0.50 mmol) **8e** in 20 ml 35proz. wäßriger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit ges. wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert (3 × 20 ml). Aus der Dichlormethanolösung erhält man **11** nach der Destillation im rotierenden Kugelrohr. Dabei konnten geringe Spuren eines Additionsproduktes mit Schwefelsäure nicht vollständig entfernt werden. Ausb. 0.12 g (86%), Sdp. 210°C/0.03 Torr. — IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1675 cm<sup>-1</sup>, 1630 (breit) (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.13 (s, 6H), 1.78 (d, 3H), 2.38 (s, 2H), 2.47 (s, 2H), 6.58 (s, 1H), 6.66 (q, 1H), 7.31–7.65 (m, 5H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 197.5 (s), 166.3 (s), 147.2 (s), 132.6 (s), 128.8 (d), 128.5 (d), 124.2 (d), 122.3 (s), 113.4 (d), 112.7 (s), 104.7 (d), 52.9 (t), 42.3 (t), 31.5 (s), 28.2 (q), 12.9 (q).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (280.4) Ber. C 81.40 H 7.19 Gef. C 79.3 H 6.90

2-(Piperidinocyclopropyl)-1,3-dione **12A–12C. Allgemeine Vorschrift** (vgl. Lit.<sup>9)</sup>: 4.27 g (20 mmol) Piperidinocyclopropylsilylether **17** werden in 120 ml wasserfreiem Acetonitril bei 20°C mit 20 mmol CH-Säure **18** (**18A**: 4.25 g; **18B**: 3.92 g; **18C**: 2.92 g) versetzt. Man läßt 24 h rühren, saugt den ausgefallenen Niederschlag ab, wäscht nacheinander mit 30 ml Acetonitril und dreimal mit je 50 ml Ether und trocknet i. Hochvak. Dabei bereitet die vollständige Abtrennung der Edukte **18A**, **B** bei **12A**, **B** bzw. eines Nebenproduktes bei **12C** Schwierigkeiten.

3-Hydroxy-2-(1-piperidinocyclopropyl)-5-(3,4,5,6-tetrahydro-2H-thiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on (**12A**)<sup>13</sup>: Ausb. 3.93 g (59%), Schmp. 113°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1615 cm<sup>-1</sup> (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 0.55 (m<sub>c</sub>, 2H), 0.82 (m<sub>c</sub>, 2H), 1.24–2.66 (m, 20H), 3.34 (m<sub>c</sub>, 2H), 3.38 (m<sub>c</sub>, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 196.4 (s), 104.5 (s), 53.0 (t), 44.5 (s), 43.5 (d), 41.6 (t), 39.2 (d), 32.3 (t), 30.8 (t), 29.6 (t), 29.0 (t), 24.4 (t), 23.0 (t), 14.8 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 164 Hz).

C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>S (335.5) Ber. C 68.02 H 8.71 N 4.18  
Gef. C 67.3 H 8.55 N 4.0

3-Hydroxy-2-(1-piperidinocyclopropyl)-1H-phenalen-1-on<sup>14</sup> (**12B**): Ausb. 4.28 g (67%), Schmp. 122–123°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1625 cm<sup>-1</sup>, 1560 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 0.79 (m<sub>c</sub>, 2H), 1.06 (m<sub>c</sub>, 2H), 1.27–1.32 (m, 2H), 1.48–1.59 (m, 4H), 2.77–2.84 (unaufgespaltenes Signal, 4H), 7.59 (m<sub>c</sub>, 2H), 7.99 (d, 2H), 8.34 (d, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung):  $\delta$  = 183.6 (s), 133.1 (s), 132.7 (s), 132.2 (d), 129.4 (s), 128.2 (d), 127.1 (d), 113.6 (s), 53.2 (t), 41.4 (s), 26.7 (t), 25.6 (t), 16.8 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 164 Hz).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (319.4) Ber. C 78.97 H 6.63 N 4.39  
Gef. C 78.7 H 6.60 N 4.4

3-Hydroxy-2-(1-piperidinocyclopropyl)-1H-inden-1-on (**12C**): Ausb. 3.45 g (64%), Schmp. 170°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1650 cm<sup>-1</sup>,

1605 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung): δ = 0.65 (m<sub>c</sub>, 2H), 0.82 (m<sub>c</sub>, 2H), 1.33–1.35 (m, 2H), 1.49–1.54 (m, 4H), 2.66 (unaufgespaltenes Signal, 4H), 7.18–7.23 (m, 4H). — <sup>13</sup>C-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung): δ = 195.8 (s), 140.7 (s), 130.9 (d), 118.4 (d), 104.8 (s), 52.8 (t), 39.4 (s), 26.6 (t), 25.6 (t), 14.1 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161 Hz).

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (269.3) Ber. C 75.81 H 7.11 N 5.20  
Gef. C 72.9 H 6.96 N 4.9

**Hetero-Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopropyriden-1,3-dionen 13A–13C mit Ethoxyacetylen (7d) bzw. Ethylvinylether (4)**

**Allgemeine Vorschrift**<sup>13,15</sup>: Zu einer Suspension von 5 mmol **12** (**12A**: 1.68 g; **12B**: 1.60 g; **12C**: 1.35 g) in 30 ml Dichlormethan gibt man bei 0°C 0.75 ml (10 mmol) Acetylchlorid; anschließend werden langsam 1.42 g (11 mmol) Ethyldiisopropylamin zugetropft. Nach weiterem 10 min. Rühren bei 0°C wird mit 20 ml ges. wäßriger KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Nach Abtrennen der organischen Phase extrahiert man die wäßrige Phase nochmals mit 15 ml Dichlormethan. Die vereinigten Dichlormethanlösungen werden bei 0°C mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet, dann wird das Lösungsmittel auf 20 ml eingengt. Nach Zugabe von 10 ml Ethoxyacetylen (**7d**) bzw. 10 ml Ethylvinylether (**4**) erhitzt man 16 h unter Rückfluß. Anschließend werden Lösungsmittel und überschüssiger Abfänger abdestilliert; den verbleibenden Rückstand nimmt man in 15 ml 1,2-Diaminoethan (bei **7d** als Abfangreagens) bzw. 20 ml Methanol (bei **4** als Abfangreagens) auf, versetzt mit 20 ml Wasser und extrahiert fünfmal mit je 25 ml Pentan. Die aus der Pentanlösung erhaltenen Cycloaddukte werden durch Kristallisation aus Methanol (**14A**, **14B**) bzw. durch Kugelrohrdestillation und anschließende Kristallisation aus wenig Methanol (**15C**) gereinigt.

**2-Ethoxy-5,6,7,8-tetrahydro-7-(3,4,5,6-tetrahydro-2H-thiopyran-3-yl)spiro[4H-chromen-4,1'-cyclopropan]-5-on (14A)**: Ausb. 0.87 g (55%), Schmp. 114°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1720 cm<sup>-1</sup>, 1665, 1630 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.25 (m<sub>c</sub>, 2H), 1.33 (t, 3H), 1.55–2.61 (m, 16H), 3.21 (s, 1H), 3.80 (q, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 196.7 (s), 166.6 (s), 153.3 (s), 112.7 (s), 83.0 (d), 64.0 (t), 42.0 (t), 41.3 (d), 36.6 (d), 31.5 (t), 30.9 (t), 29.1 (t), 28.4 (t), 27.1 (t), 16.4 (s), 15.1 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 163 Hz), 14.2 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162 Hz), 14.1 (q).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>S (320.5) Ber. C 67.47 H 7.55 Gef. C 67.3 H 7.47

**10'-Ethoxy-5,6,7,8-tetrahydro-7-(3,4,5,6-tetrahydro-2H-thiopyran-3-yl)spiro[4H-chromen-4,1'-cyclopropan]-5-on (14B)**: Ausb. 1.21 g (80%), Schmp. 144°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1725 cm<sup>-1</sup>, 1635, 1585 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.46 (m<sub>c</sub>, 2H), 1.41 (t, 3H), 2.16 (m<sub>c</sub>, 2H), 3.38 (s, 1H), 3.94 (q, 2H), 7.58 (m<sub>c</sub>, 1H), 7.67 (m<sub>c</sub>, 1H), 7.98 (d, 1H), 8.10 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 8.42 (d, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 183.6 (s), 157.6 (s), 153.8 (s), 134.0 (d), 131.4 (d), 131.4 (s), 129.5 (d), 128.7 (s), 126.6 (d), 126.2 (d), 125.8 (d), 125.3 (s), 122.6 (s), 115.3 (s), 83.3 (d), 64.4 (t), 17.8 (s), 16.0 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162 Hz), 14.4 (q).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (304.3) Ber. C 78.93 H 5.30 Gef. C 78.7 H 5.31

**2'-Ethoxy-2',3',4',5'-tetrahydrospiro[cyclopropan-1,4'-(5'H)-indenol[1,2-b]pyran]-5'-on (15C)**: Ausb. 0.45 g (35%), Schmp. 82°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1695 cm<sup>-1</sup>, 1630 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.54 (m<sub>c</sub>, 1H), 0.73 (m<sub>c</sub>, 1H), 1.29 (t, 3H), 1.42 (m<sub>c</sub>, 2H), 1.81 (H<sub>A</sub>), 1.91 (H<sub>B</sub>), 5.46 (H<sub>X</sub>) (ABX-System, J<sub>AB</sub> = 14.1, J<sub>AX</sub> = 3.0, J<sub>BX</sub> = 5.4 Hz, 3H), 3.76 (m<sub>c</sub>, 1H), 4.07 (m<sub>c</sub>, 1H), 7.03–7.08 (m, 1H), 7.15–7.32 (m, 3H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 191.6 (s), 171.8 (s), 137.7 (s), 133.1 (s), 131.8 (d), 129.1 (d), 120.5 (d), 116.6 (d), 111.2 (s), 102.5 (d), 65.2 (t), 38.3 (t), 15.0 (q), 12.2 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 163 Hz), 11.9 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 162 Hz), 11.9 (s).

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (256.3) Ber. C 74.98 H 6.29 Gef. C 75.2 H 6.34

**Hydrolysen der Cycloaddukte 14A und 14B zu 16A bzw. 16B**<sup>13,15</sup>: Nach der oben angegebenen allgemeinen Vorschrift zur Hydrolyse der Cycloaddukte wird eine Lösung von 1.0 mmol **14** (**14A**: 0.32 g; **14B**: 0.30 g) in 25 ml Dichlormethan mit 25 ml 1 M NaHSO<sub>4</sub>-Lösung versetzt und 24 h bei 40°C gerührt. Die aus der analogen Aufarbeitung erhaltenen Rohprodukte kristallisiert man aus Ether (**16A**) bzw. Methanol (**16B**) um.

**2-[1-[2-Hydroxy-4-(3,4,5,6-tetrahydro-2H-thiopyran-3-yl)-6-oxo-1-cyclohexen-1-yl]cyclopropyl]essigsäure-ethylester (16A)**: Ausb. 0.25 g (74%), Schmp. 86°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780 cm<sup>-1</sup>, 1740, 1665, 1635 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.60–0.80 (m, 4H), 1.25 (t, 3H), 1.54–2.60 (m, 16H), 4.15 (q, 2H), 9.90 (s, breit, 1H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 197.4 (s), 176.8 (s), 174.0 (s), 117.2 (s), 61.2 (t), 42.2 (t), 41.5 (d), 40.5 (t), 36.9 (d), 32.6 (t), 31.0 (t), 29.2 (t), 28.5 (t), 27.2 (t), 15.6 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 160 Hz), 13.8 (q), 12.8 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 157 Hz), 10.6 (s).

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>S (338.5) Ber. C 63.88 H 7.74 Gef. C 63.9 H 7.67

**2-[1-(3-Hydroxy-1-oxo-1H-phenalen-2-yl)cyclopropyl]essigsäure-ethylester (16B)**: Ausb. 0.26 g (81%), Schmp. 107°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1710 cm<sup>-1</sup>, 1645, 1590 (C=O, C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung): δ = 0.84 (m<sub>c</sub>, 2H), 0.92 (m<sub>c</sub>, 2H), 1.20 (t, 3H), 2.60 (s, 2H), 3.63 (q, 2H), 7.59 (m<sub>c</sub>, 2H), 7.99 (d, 2H), 8.36 (d, 2H). — <sup>13</sup>C-NMR (0.5 M CD<sub>3</sub>ONa-CD<sub>3</sub>OD-Lösung): δ = 181.8 (s), 177.3 (s), 132.9 (s), 132.7 (s), 132.5 (s), 131.8 (d), 127.8 (d), 126.8 (d), 118.3 (s), 58.2 (t), 43.9 (t), 18.8 (q), 16.0 (s), 14.7 (t, <sup>1</sup>J<sub>CH</sub> = 161 Hz).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (322.4) Ber. C 74.52 H 5.63 Gef. C 74.2 H 5.68

**CAS-Registry-Nummern**

1: 110174-72-6 / 3: 110174-73-7 / 4: 109-92-2 / 5: 110174-70-4 / 7a: 4231-35-0 / 7b: 4231-26-9 / 7c: 32907-84-9 / 7d: 927-80-0 / 7e: 536-74-3 / 7f: 4231-31-6 / 8a: 120229-72-3 / 8b: 120229-67-6 / 8c: 120229-68-7 / 8d: 120229-69-8 / 8e: 120229-71-2 / 9a: 120229-73-4 / 9b: 120229-80-3 / 9c: 120229-81-4 / 9d: 120229-82-5 / 9f: 120229-79-0 / 10: 120262-50-2 / 11: 120229-74-5 / 12a: 120229-75-6 / 12b: 120229-83-6 / 12c: 120229-84-7 / 14A: 120229-76-7 / 14B: 120229-85-8 / 15C: 120229-77-8 / 16A: 120229-78-9 / 16B: 120229-86-9 / 17: 82125-98-2 / 18A: 120229-87-0 / 18B: 5472-84-4 / 18c: 70432-32-5

- E. Vilsmaier, S. Weber, J. Weidner, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4921.
- E. Vilsmaier, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94** (1985) 521.
- E. Vilsmaier, T. Stamm, G. Michels, *Synthesis* **1988**, 858.
- M. Benzing, E. Vilsmaier, H. Martini, G. Michels, E. Anders, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1277, voranstehend.
- T. Stamm, E. Vilsmaier, G. Maas, E. Anders, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1487.
- H. H. Wasserman, P. Dion, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 785.
- W. Zwick, B. H. Menck, W. Nuyken, *Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Weeds* **1985**, 85 [*Chem. Abstr.* **104** (1986) 163611].
- N. Meyer, D. Jahn, G. Retzlaff, B. Würzer, *Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Weeds* **1985**, 93 [*Chem. Abstr.* **104** (1986) 163612].
- J. Weidner, E. Vilsmaier, *Monatsh. Chem.* **118** (1987) 1057.
- P. Schuster, O. E. Polansky, *Monatsh. Chem.* **99** (1968) 1234.
- W. H. Bunnelle, L. A. Meyer, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4038.
- J. Bitter, J. Leitich, H. Partale, O. E. Polansky, W. Riemer, U. Ritter-Thomas, B. Schlamann, B. Stilkering, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1020.
- Unter Mitarbeit von Frau G. Lambing, Fortgeschrittenarbeit, Univ. Kaiserslautern, 1988.
- E. Vilsmaier, M. Illich, unveröffentlichte Versuche, M. Illich, *Diplomarbeit*, Univ. Kaiserslautern, 1987.
- Unter Mitarbeit von Herrn J. Tuchtenhagen, Fortgeschrittenarbeit, Univ. Kaiserslautern, 1988.

[357/88]