

286. Zur Reaktionsweise von Diphenylcyclopropenon mit β -Carbonyl-enolaten. I. Einsatz von Acetylaceton, Acetessigsäuremethylester, 2-Äthoxycarbonyl-cyclododecanon und Malonsäuredimethylester

von Vanda Veprek-Bilinski, Krishna Narasimhan und André S. Dreiding

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel,
Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich

(28.IX.78)

**Reaction of Diphenylcyclopropenone with β -Carbonyl-enolates.
I. Use of Acetylacetone, Methyl Acetoacetate, 2-Ethoxycarbonyl-cyclododecanone and Dimethyl Malonate**

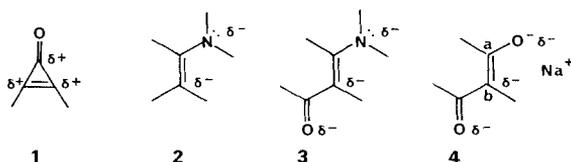
Summary

The reaction of the sodium salts of acetylacetone (**6**), methyl acetoacetate (**7**), 2-ethoxycarbonyl-cyclododecanone (**8**), dimethyl malonate (**19**) and its methyl derivative **20** with diphenylcyclopropenone (**5**) in dimethylformamide at room temperature led to the unsaturated γ -lactones **14**, **15**, **17**, **22** and **36**. In the case of dimethyl malonate (**19**), the halfester **21**, the acyl-malonic ester **24** and the indenone-malonic ester **23** were also isolated.

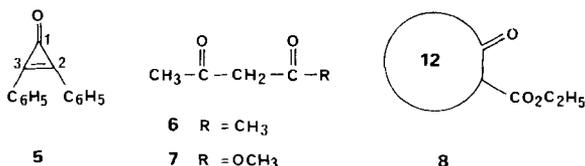
Several intermediates and the final products were characterised by reactions and spectroscopically. A general mechanism is discussed for the addition of cyclopropenones (**1**) to the enolate salts of β -dicarbonyl compounds **4** involving the bicyclic lactone-enolates **18** and **32** as intermediates. The products formed *via* **18** and **32** are considered to be the result of an attack of one of the oxygen atoms of the β -carbonyl-enolate anion (**4**), the product **24**, on the other hand, of the attack of the α -carbon atom of **4**; in both cases the attack is on the carbonyl C-atom of **5**.

1. Einleitung. - Cyclopropenone (**1**) reagieren mit Enaminen (**2**) [1] [2] und mit β -Carbonyl-enaminen (**3**) [3] unter Ausbildung von recht unterschiedlichen (C-C)-Verknüpfungen zu einer Vielfalt von Produkten. Im Zusammenhang mit unseren Versuchen, eine einheitliche Darstellung dieser Reaktionen zu finden, haben wir Enolate von β -Dicarbonyl-Verbindungen (**4**) untersucht, welche sich als den β -Carbonyl-enaminen ähnliche Partner für die Reaktion mit Cyclopropenonen anbieten. Wir beschreiben hier zunächst unsere Erfahrungen bei der Behandlung von Diphenylcyclopropenon (**5**) mit den Natrium-enolaten von Acetylaceton (**6**), Acetessigsäure-methylester (**7**) und 2-Äthoxycarbonyl-cyclododecanon (**8**) und

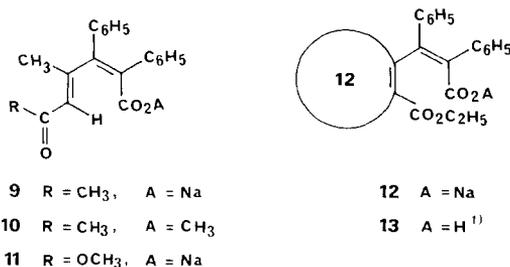
danach die davon etwas verschiedenen Beobachtungen bei der Behandlung von **5** mit dem Natrium-enolat von Malonsäure-dimethylester (**19**).



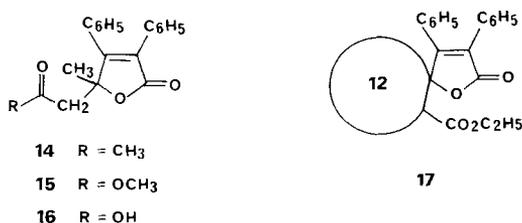
2. Reaktion von Diphenylcycloproponon (5**) mit dem β -Diketon **6** und den β -Ketoestern **7** und **8**.** - Die Enolate von **6**, **7** und **8** wurden mit NaH in Dimethylformamid hergestellt. Nach Zugabe von 1 Äquivalent Diphenylcycloproponon (**5**) fand die Reaktion schon bei Raumtemperatur statt. In der Lösung bildeten sich



zunächst die Natrium-carboxylate **9**, **11** und **12**, von denen zwei, nämlich **9** und **12**, isoliert wurden. Behandlung von **9** mit Methyljodid ergab ein Gemisch von vier Stereoisomeren des Esters **10**, wovon eines rein anfiel.



Beim Ansäuern von Lösungen der Natriumsalze **9** bzw. **11** isolierten wir die γ -Lactone **14** (vgl. [3]) bzw. **15**, wobei das letztere von der durch teilweise Verseifung entstandenen Lactonsäure **16** begleitet war. Behandlung einer äthanolischen Lösung



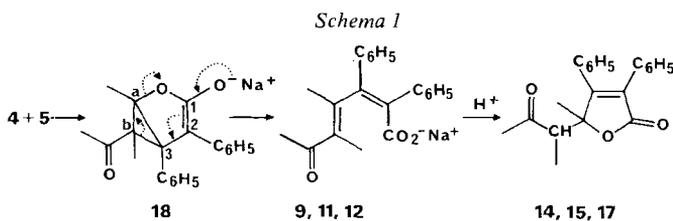
¹⁾ Diese Formeln sollen nur die Konstitution zum Ausdruck bringen, da in den meisten Fällen keine verlässliche Information über die Konfiguration erhältlich war. Nur für die Natriumsalze **9** und **12** und für den Halbesther **13** nehmen wir - wegen der Milde der Herstellung und wegen der Leichtigkeit der Lactonisierung - die *2E*-Konfiguration an.

Tabelle 1. Einige Eigenschaften der Lactone 14-17

Lacton (Molekular- formel)	Smp.	MS. (<i>M</i>) (<i>m/e</i>)/%	IR. [cm^{-1}]	UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) λ [nm]/ ϵ	$^1\text{H-NMR. (CDCl}_3\text{), } \delta$ [ppm]	
					2 H-C(5)	$\text{CH}_3\text{-C(4)}$
14 [3] ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_3$)	139-140°	306/92	(CHCl_3): 1752 _s 1720 _m (Schulter)	Sch. 219/15700 Max. 265/10400	3,00 und 2,80/ <i>AB</i> -System ($J = 15$)	1,62/ <i>s</i>
15 ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$)	102,5-103,5°	322/83	(KBr): 1760 _s 1732 _s	Sch. 216/17350 Max. 264/11400	3,20 und 2,71/ <i>AB</i> -System ($J = 15,5$)	1,68/ <i>s</i>
16 ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$)	165-166°	308/94	(CHCl_3): 3600-2400 br. 1755 _s 1720 _s	Sch. 216/16300 Max. 264/10100	2,90/ <i>s</i>	1,67/ <i>s</i>
17 ($\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_4$)	112-113°	460/15	(KBr): 1762 _s 1735 _s	Sch. 215/15700 Max. 270/10500		

des Natriumsalzes **12** mit saurem Ionenaustauscher ergab den Halbester **13**, während sich das gleiche Salz **12** beim Stehenlassen in Dimethylformamid/Wasser langsam in den Lactonester **17** umwandelte.

Die für die Strukturableitung der Lactone wichtigen spektroskopischen Eigenschaften sind in *Tabelle 1* zusammengefasst. Die Struktur von **14** wurde schon früher diskutiert [3]. Wir verweisen auf die Ähnlichkeit der Carbonylbanden ($1752\text{--}1762 \text{ cm}^{-1}$) in den IR.-Spektren und der jeweils zwei UV.-Absorptionen, welche auf die phenylsubstituierte 2-Buten-4-olid-Struktureinheit zurückzuführen sind. Wie bei **14** (vgl. [3]) wird auch im $^1\text{H-NMR.}$ -Spektrum von **15** die Diastereotopie der beiden Wasserstoffatome an C(5) beobachtet; bei **16** muss das Zusammenfallen dieser Signale also ein Zufall sein.



Für den detaillierten Verlauf der eben beschriebenen Reaktionen ziehen wir die in *Schema 1* dargestellten Umwandlungen in Betracht, wobei das bicyclische Lacton-enolat **18** als Sauerstoffanaloges der Zwischenprodukte [3] [4] formuliert wurde, welche im Fall der Reaktionen von **5** mit einigen Enaminen (**2**) isoliert wurden. Von Interesse ist, dass in diesen drei Beispielen ein olefinisches Kohlenstoffatom des Cyclopropenons **5** in den Produkten jeweils nur mit dem Keto-Carbonylkohlenstoffatom der ursprünglichen β -Dicarbonylverbindungen verknüpft

wurde, d. h. dass sich der Cyclopropanring vom Zwischenprodukt **18** nur zwischen C(b) und C(3) geöffnet hat (vgl. [5]).

3. Reaktionen von Diphenylcycloproponen (5) mit Malonsäure-dimethylester (19). - Die Reaktion des Enolates von Malonsäure-dimethylester (**19**) mit Diphenylcycloproponen (**5**) wurde unter den gleichen Bedingungen ausgeführt wie diejenigen von **6**, **7** und **8**, wobei sich nach saurer Aufarbeitung vier Produkte isolieren liessen. Es handelt sich um den Halbester **21** (6%), das Enollacton **22** (28%), den Indenon-malonester **23** (5%) und den Acyl-malonester **24**²⁾ (25%). Die Eigenschaften dieser Produkte, welche zur Ableitung der vorgeschlagenen Strukturen verwendet wurden, sind in *Tabelle 2* zusammengefasst. Das UV.-Spektrum von **23** ist vergleichbar mit

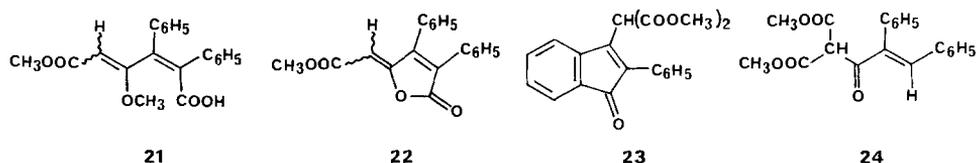


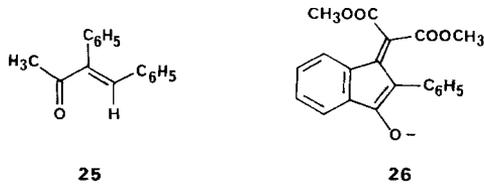
Tabelle 2. Einige Eigenschaften der Produkte aus Diphenylcycloproponen (**5**) und Malonsäure-dimethylester (**19**)

Produkt (Molekular- formel)	Smp.	MS. (<i>M</i>) (<i>m/e</i>)/%	IR. [cm ⁻¹]	UV. (C ₂ H ₅ OH) λ [nm]/ε	¹ H-NMR. δ	¹³ C-NMR. δ
21 (C ₂₀ H ₁₈ O ₅)	102,5-104°	338/1	(CHCl ₃): 3000-2500 br. 1715 _s 1648 _s 1605 _m	Sch. 215/16200 Max. 267/17600 Sch. 279/16800	(CDCl ₃): 13,01/ <i>s</i> , 1 H 7,6-6,6/ <i>m</i> , 11 H 3,77/ <i>s</i> , 3 H 3,71/ <i>s</i> , 3 H	
22 (C ₁₉ H ₁₄ O ₄)	165-166°	306/79	(CHCl ₃): 1745 _s 1718 _s 1630 _m	Max. 237/15900 Max. 290/6700	(CDCl ₃): 7,57/ <i>s</i> , 1 H 7,4-6,8/ <i>m</i> , 10 H 3,60/ <i>s</i> , 3 H	
23 (C ₂₀ H ₁₆ O ₅)	137-138°	336/77	(KBr): 1748 _s 1725 _s 1600 _m	Max. 251/33100 Sch. 285/4000 Max. 412/1550	(CDCl ₃): 7,7-7,2/ <i>m</i> , 9 H 5,10/ <i>s</i> , 1 H 3,80/ <i>s</i> , 6 H	(CDCl ₃): 195,0/ <i>s</i> 166,6/ <i>s</i> 53,1/ <i>q</i> ^{a)} 50,8/ <i>d</i>
24 (C ₂₀ H ₁₈ O ₅)	91-92°	338/39	(CHCl ₃): 1760 _s 1740 _s 1690 _m 1610 _m	Max. 228/8500 Max. 304/16500	(C ₆ D ₆): 7,90/ <i>s</i> , 1 H 7,10/ <i>s</i> , 10 H 6,90/ <i>s</i> 5,03/ <i>s</i> , 1 H 3,33/ <i>s</i> , 6 H	

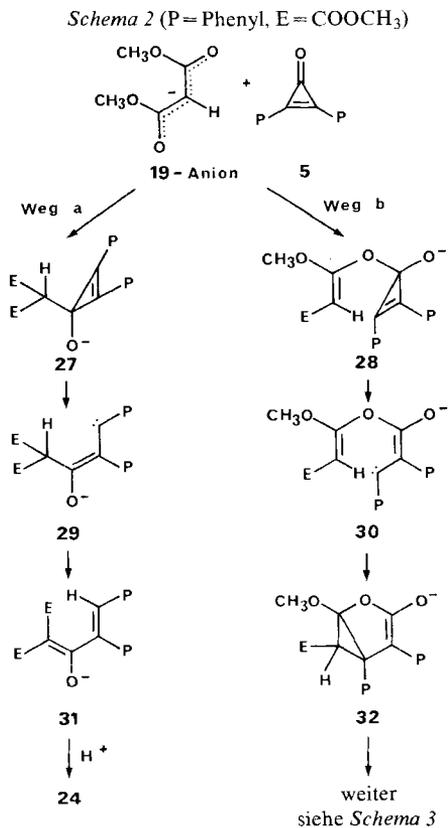
^{a)} Einziges Quartett.

²⁾ Vor kurzem haben *Agranat et al.* [6] die Reaktionen von **5** mit den Enolaten (aus Natrium-methylat) von Malononitril und Cyanessigester ausgeführt und dabei nur Produkte vom Typ **24** (in recht guten Ausbeuten) isoliert.

denjenigen ähnlicher Indenonderivate [7]. Der Acyl-malonester **24** liess sich mit Säure zum bekannten Diphenyl-butenon **25** [8] hydrolysieren und decarboxylieren. Bemerkenswert ist die violette Farbe (UV. Max. 548/6900) des Enolates **26**, in das der Indenon-malonester **23** mit wässriger NaOH-Lösung übergeführt wird.

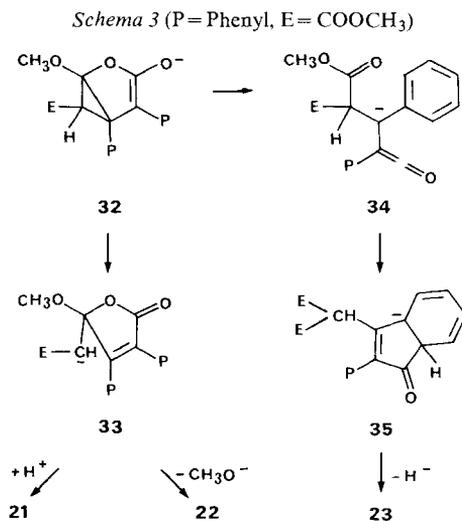


Die Daten zeigen, dass die vier Produkte durch (1:1)-Addition von **5** und **19** entstanden sind, wobei bei **22** noch Methanol und bei **23** noch zwei Wasserstoffatome abgespalten worden sind. Die Bildung der Produkte **21** und **22** entspricht ungefähr den in *Kap. 2* erwähnten Erfahrungen; die Produkte **23** bzw. **24** besitzen eine gewisse Ähnlichkeit mit solchen, die schon früher ([6] bzw. [9]) bei anderen Reaktionen mit **5** beobachtet worden sind.



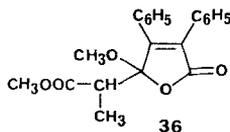
In den *Schemata 2* und *3* formulieren wir eine plausible Erklärung für die Entstehung der vier Produkte **21** bis **24**, unter der Annahme, dass das Anion des Malonsäure-dimethylesters zunächst das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Diphenylcyclopropenons (**5**) angreift.

Schema 2 zeigt die beiden Alternativwege *a* bzw. *b*, nämlich Angriff des Kohlenstoffatoms (zu **27**) bzw. des Sauerstoffatoms (zu **28**) des delokalisierten Anions von **19**. Auf beiden Wegen werden analoge Zwischenprodukte, die Carben-anionen **29** und **30**, postuliert (welche auch als β -Carbonyl-vinylanionen, $^-C=C-C=O$, formuliert werden könnten). Bei Weg *a* wird dann intramolekular ein Proton abstrahiert, wobei das stabile Anion **31** des schliesslich isolierten Acyl-malonesters **24** entsteht. Bei Weg *b* addiert das carbenoide Kohlenstoffatom an die Enoldoppelbindung, unter Ausbildung des Lacton-enolates **32** (analog **18**).



Die weiteren Reaktionen von **32** unter Öffnung des Cyclopropanringes sind in *Schema 3* postuliert: Einerseits kann das Lacton-anion **33** entstehen, dessen negative Ladung durch Öffnung des Lactonringes (zum Carboxylat-anion des Halbesters **21**) oder durch Eliminierung von Methoxid (zum Enollacton **22**) stabilisiert wird. Andererseits kann sich das Keten-anion **34** ausbilden, das über eine Cyclisierung zu **35** (oder ähnliche Struktur) und oxydative (Luft?) Hydridabspaltung den Indenon-malonester **23** (oder sein Anion **26**) liefert.

Die hier beschriebenen Reaktionen zeigen wiederum (vgl. [1] bis [5]) die Versabilität der gespannten Zwischenprodukte, die bei den Reaktionen von Cyclopropenonen auftreten. In der Hoffnung, weitere Information über die



Reaktivität der Malonester-Gruppierung gegenüber Cyclopropenonen zu erhalten, haben wir auch das Anion des Methylmalonsäure-dimethylesters (**20**) mit Diphenylcyclopropenon (**5**) umgesetzt. Dabei konnten aber nur 7% des Methoxylactons **36** isoliert werden. Die Struktur von **36** wurde aus den im *experimentellen Teil* angegebenen Daten und in Analogie zu den in *Kap. 2* beschriebenen Lactonen ermittelt.

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. - Siehe [3].

2. Reaktion von Acetylaceton (6) mit Diphenylcyclopropenon (5). - Eine Lösung von 3,00 g (0,03 mol) **6** in 50 ml trockenem Dimethylformamid (DMF) wurde mit 0,72 g (0,03 mol) Natriumhydrid bis zum vollen Umsatz und nach Zugabe von 6,19 g (0,03 mol) **5** während weiteren 12 Std. bei RT. gerührt. Der ausgefallene Festkörper wurde abfiltriert und mit Äther gewaschen. Er bestand aus 7,99 g rohem Natriumsalz der *4-Methyl-6-oxo-2,3-diphenyl-hepta-2,4-diensäure* (**9**), Smp. 220-233° (Zers.). Das Salz ist instabil und lactonisiert sich schon durch Spuren von Wasser. So zeigt sein IR.-Spektrum (Nujol) neben den eigenen Banden bei 1675s, 1608m, 1565s noch schwache Lactonbanden bei 1745 und 1722. Eine Lösung des Salzes in Wasser/DMF wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft und der Rückstand aus Essigester/Petroläther umkristallisiert. Ausbeute 5,54 g (61%) an *4-Methyl-6-oxo-2,3-diphenyl-2-hepten-4-olid* (**14**), Smp. 139-140° (Lit. 132° [3]). Die Spektraldaten stimmen mit den früher beschriebenen [3] überein.

Eine Lösung von 580 mg (1,8 mmol) des Natriumsalzes **9** in 20 ml DMF wurde mit 3 ml Methyljodid behandelt, während 10 Std. bei RT. gerührt, mit 100 ml Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase enthielt 375 mg (62%) eines Gemisches von vier stereoisomeren Estern **10** (im ¹H-NMR.-Spektrum (CCl₄) sind im Bereich der Vinylwasserstoffe vier schwach verbreiterte Singulette bei 6,80, 6,38, 6,12 und 6,00 im Verhältnis von 2:2:1:1 sichtbar). Nach Umkristallisation aus Essigester/Petroläther resultierten 90 mg (16%) eines der Stereoisomeren von *4-Methyl-6-oxo-2,3-diphenyl-hepta-2,4-diensäure-methylester* (**10**) als farblose Nadeln, Smp. 120,5-122°. - UV. (C₂H₅OH): Max. 246/15500; Max. 288/9600. - IR. (CHCl₃): 3000m; 2950w; 1720s (Ester C=O); 1685s (Keton C=O); 1600s; 1490m; 1445m; 1435m. - ¹H-NMR. (60 MHz, CCl₄): 7,4-6,9/m, 10 H (2 × 5 Phenyl-H); 6,38/br. s, 1 H (H-C(5)); 3,73/s, 3 H (OCH₃); 2,22/s, 3 H (CH₃CO); 2,10/s, 3 H (CH₃-C(4)). - MS.: 320/0,4 (M⁺); 277/24 (M⁺ - COCH₃); 261/100 (M⁺ - OCOCH₃); 217/12; 215/10; 202/17; 115/8.

C₂₁H₂₀O₃ (320,39) Ber. C 78,73 H 6,29% Gef. C 77,58 H 5,69%

3. Reaktion von Acetessigsäure-methylester (7) mit Diphenylcyclopropenon (5). - Eine Lösung von 3,48 g (0,03 mol) **7** in 70 ml trockenem DMF wurde bei RT. mit 0,72 g (0,03 mol) Natriumhydrid bis zur Beendigung des Umsatzes gerührt. Das Gemisch wurde mit 6,18 g (0,03 mol) **5** versetzt, 5 Std. gerührt, mit 200 ml Wasser verdünnt, mit 5proz. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Umkristallisation des Rückstandes aus Essigester/Petroläther lieferte 5,22 g (54%) *5-Methoxycarbonyl-4-methyl-2,3-diphenyl-2-penten-4-olid* (**15**), Smp. 102,5-103,5°. - UV. (C₂H₅OH): Sch. 216/17350; Max. 264/11400. - IR. (KBr): 3000m; 2960w; 1760s (Lacton C=O); 1732s (Ester C=O). - ¹H-NMR. (100 MHz, CDCl₃): 7,5-7,15/m, 10 H (2 × 5 Phenyl-H); 3,64/s, 3 H (OCH₃); 3,20 und 2,71/AB-System, J = 15,5, 2 H (H₂-C(5)); 1,68/s, 3 H (CH₃-C(4)). - MS.: 322/83 (M⁺); 249/100 (M⁺ - CH₂CO₂CH₃); 178/40 (C₆H₅C≡CC₆H₅).

C₂₀H₁₈O₄ (322,37) Ber. C 74,51 H 5,64% Gef. C 74,48 H 5,61%

Die Wasserphase wurde angesäuert und mit Äther extrahiert, wobei nach Umkristallisation aus Essigester/Petroläther 1,83 g (20%) *5-Carboxy-4-methyl-2,3-diphenyl-2-penten-4-olid* (**16**), Smp. 165–166°, anfiel. – UV. (C₂H₅OH): Sch. 216/16300; Max. 264/10100. – IR. (CHCl₃): 3600–2400 br. (OH); 1755s (Lacton C=O); 1720s (Säure C=O); 1598w; 1488w; 1445m. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 9,6/s, 1 H (OH); 7,6–7,1/m, 10 H (2 × 5 Phenyl-H); 2,90/s, 2 H (H₂–C(5)); 1,67/s, 3 H (CH₃–C(4)). – MS.: 308/94 (M); 249/100 (M – CH₂CO₂H); 178/54 (C₆H₅C≡CC₆H₅).

C₁₉H₁₆O₄ (308,32) Ber. C 74,09 H 5,23% Gef. C 73,97 H 5,05%

4. Reaktion von 2-Äthoxycarbonyl-cyclododecanon (8) mit Diphenylcyclopropenon (5). – Eine Lösung von 2,54 g (0,01 mol) **8** in 50 ml trockenem DMF wurde während 24 Std. mit 0,24 g (0,01 mol) Natriumhydrid behandelt, mit 2,06 g (0,01 mol) **5** versetzt und 2 Std. bei RT. gerührt. Nach Zugabe von 30 ml Wasser fiel 4,05 g (84%) rohes Natriumsalz der *3-(2'-Äthoxycarbonyl-cyclododec-1'-enyl)-2,3-diphenyl-(Z)-acrylsäure* (**12**), Smp. 136–142°, aus. Umkristallisation aus Äthanol/Wasser ergab farblose Nadeln, Smp. 145–147°. – IR. (KBr): 3550–3350 br.; 2930m; 1688s (Ester C=O); 1560s (CO₂⁻).

Eine äthanolische Lösung von 300 mg dieses Salzes **12** wurde durch eine Säule mit Dowex 50 W filtriert. Das Eluat ergab durch Einengen 241 mg (83%) *3-(2'-Äthoxycarbonyl-cyclododec-1'-en-1'-yl)-2,3-diphenyl-(Z)-acrylsäure* (**13**), Smp. 170–171°. – UV. (C₂H₅OH): Max. 224/18300; Sch. 272/9900. – IR. (KBr): 2940m; 2860m; 2700–2500 br. (OH); 1718s (Ester C=O); 1690s (Säure C=O); 1495w; 1475m; 1448m; 1415w. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 10,4/br. s. 1 H (OH); 7,3–7,0/m, 10 H (2 × 5 Phenyl-H); 4,20/qa, J = 7, 2 H (CH₂ von Äthoxy); 2,6–1,9/m, 4 H und 1,8–1,1/m, 16 H (H-Ringmethylene); 1,32/t, J = 7, 3 H (CH₃ von Äthoxy). – MS.: 460/10 (M); 415/15 (M – CO₂H); 387/100 (M – CO₂C₂H₅); 178/8 (C₆H₅C≡CC₆H₅).

C₃₀H₃₆O₄ (460,62) Ber. C 78,23 H 7,88% Gef. C 77,83 H 7,87%

Eine Lösung von 200 mg (0,41 mmol) des Salzes **12** wurde in Wasser/DMF 1:1 nach 5 Tagen Stehen bei RT. mit Äther extrahiert. Kristallisation des Extraktückstandes aus Äthanol/Wasser ergab 139 mg (74%) *2'-Äthoxycarbonyl-cyclododecanspiro-[4-(2,3-diphenyl-2-buten-4-olid)]* (**17**) als farblose Nadeln, Smp. 112–113°. – UV. (C₂H₅OH): Sch. 215/15700; Max. 270/10500. – IR. (KBr): 2940s; 2870m; 1762s (Lacton C=O); 1735s (Ester C=O); 1600w; 1490w; 1473m; 1450m. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 7,38/s und 7,22/s, zusammen 10 H (2 × 5 Phenyl-H); 4,17/qa, J = 7, 2 H (CH₂ von Äthoxy); 3,6–3,2/m, 1 H (H–C(2')); 2,8–1,0/m, 23 H (H-Ringmethylene und CH₃ von Äthoxy). – MS.: 460/15 (M); 414/100 (M – C₂H₅OH); 386/48 (M – HCO₂C₂H₅); 249/78; 178/89 (C₆H₅C≡CC₆H₅); 105/71.

C₃₀H₃₆O₄ (460,62) Ber. C 78,23 H 7,88% Gef. C 78,05 H 8,49%

5. Reaktion von Malonsäure-dimethylester (19) mit Diphenylcyclopropenon (5). – Nachdem 2,64 g (0,02 mol) **19** in 50 ml trockenem DMF mit 0,48 g (0,02 mol) Natriumhydrid reagiert hatten, wurden 4,12 g (0,02 mol) **5** zugegeben, das Gemisch 2 Tage bei RT. gerührt, mit 500 ml Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Der Rückstand aus der mit Wasser gewaschenen Ätherphase wurde über einer Kieselsäuresäule mit Hexan/Äther 2:1 chromatographiert. Die *erste* Fraktion enthielt 300 mg eines nicht weiter untersuchten öligen Gemisches. Die *zweite* Fraktion ergab 367 mg (6%) *4-Methoxy-2,3-diphenyl-2,4-hexadien-disäure-6-methylester* (**21**) als farblose Nadeln, Smp. 102,5–104°. – UV. (C₂H₅OH): Sch. 215/16200; Max. 267/17600; Sch. 279/16800. – IR. (CHCl₃): 2955m; 3000–2500 br. (OH); 1715s (Ester C=O); 1648s (Säure C=O); 1605m; 1595w; 1440s. – ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 13,01/s, 1 H (OH); 7,6–6,6/m, 11 H (2 × 5 Phenyl-H, H–C(5)); 3,77/s, 3 H (OCH₃); 3,71/s, 3 H (OCH₃). – MS.: 338/1 (M); 307/4 (M – OCH₃); 278/37 (M – HCO₂CH₃); 247/33; 189/94; 176/42; 121/100.

C₂₀H₁₈O₅ (338,37) Ber. C 70,99 H 5,36% Gef. C 71,17 H 5,65%

Die *dritte* Fraktion enthielt 1,52 g eines Öles, das beim Stehenlassen in wenig Äther 310 mg (5%) (*1'-Oxo-2'-phenyl-inden-3'-yl*)-malonsäure-dimethylester (**23**) als orange Kristalle, Smp. 137–138°, lieferte. – UV. (C₂H₅OH): Max. 251/33100; Sch. 285/4000; Max. 412/1550. – IR. (KBr): 2960m; 1748s (Ester C=O); 1725s (Keton C=O); 1600m; 1588w; 1495w; 1465m; 1458m; 1448m; 1435m. – IR. (CHCl₃):

keine Bande über 3100; 3050 m , 2960 m ; 1780-1700 s mehrere Banden. - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 7,7-7,2 m , 9 H (Aromaten); 5,10 s , 1 H ($\text{H-C}(2)$); 3,80 s , 6 H (2 OCH_3). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3): 195,0 s (C=O); 166,6 s (2 O-C=O); 146,7 s ; 143,4 s ; 137,3 s ; 133,7 d ; 131,0 s ; 129,8 s ; 129,5 s ; 129,2 s ; 128,6 s ; 128,4 s ; 128,2 s ; 122,7 d ; 122,1 d ; 53,1 qa (2 OCH_3); 50,8 d ($\text{C}(2)$). - MS. : 336/77 (M); 304/10 ($M-\text{OCH}_3$); 245/40; 189/100.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_5$ (336,37) Ber. C 71,49 H 4,79% Gef. C 69,89 H 5,00%

Wenn eine (gelbe) ätherische Lösung von **23**, Smp. 138°, mit 5proz. wässriger Natronlauge ausgeschüttelt wurde, nahm die Wasserphase eine intensiv violette Farbe an, welche dem Natrium-enolat **26** zugeschrieben wird. Eindampfen der Wasserphase lieferte einen tief violetten amorphem Rückstand, Smp. ca. 130° (Zers.). - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Max. 250/28800; Sch. 285/13700; Sch. 322/9950; Sch. 370/3700; Max. 548/6900. - IR. (KBr): 2960 w ; 1748 s ; 1725 s ; 1645 s br.; 1603 m ; 1580 w ; 1535 m ; 1490 w ; 1458 w ; 1435 m .

Aus der Mutterlauge der dritten Fraktion kristallisierten 250 mg (4%) 2-Methoxycarbonyl-3-oxo-4,5-diphenyl-4-pentensäure-methylester (**24**) als farblose Nadeln, Smp. 91-92°. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Max. 228/8500; Max. 304/16500. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1$ Tropfen NaOH): Max. 242/19300; Max. 258/20200; Sch. 280/16100. - IR. (CHCl_3): 1760 s ; 1740 s ; 1690 m ; 1610 m ; 1595 m ; 1575 w ; 1495 w ; 1440 m . - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, C_6D_6): 7,90 s , 1 H ($\text{H-C}(5)$); 7,10 s und 6,90 s , zusammen 10 H (2 \times 5 Phenyl-H); 5,03 s , 1 H ($\text{H-C}(2)$); 3,33 s , 6 H (2 OCH_3). - MS. : 338/39 (M); 279/14 ($M-\text{OCOCH}_3$); 247/14; 207/50 ($M-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$); 179/100 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CC}_6\text{H}_5$); 178/50 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$). Aufgrund dieser Daten scheint **24** in der Ketoform vorzuliegen (vgl. im Gegensatz dazu [6]).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (338,37) Ber. C 70,99 H 5,36% Gef. C 71,15 H 5,58%

Die Verbindungen **23** und **24** hatten in allen untersuchten Laufmitteln praktisch den gleichen Rf-Wert. Der Acyl-malonester **24** konnte aber folgendermassen aus dem Gemisch getrennt werden: Der oben erwähnte Ätherextrakt der angesäuerten Reaktionslösung wurde zuerst mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt, wobei die als Nebenprodukt in all diesen Reaktionen auftretende (*E*)-2,3-Diphenyl-acrylsäure in die Wasserphase ging. Danach wurde die organische Phase mit einer Pufferlösung pH=10,0 extrahiert; die Wasserphase ergab nach Ansäuern und Ätherextraktion den Acyl-malonester **24** in 20-25% Ausbeute, Smp. 92°.

Die vierte Fraktion enthielt 1,11 g eines Gemisches (nach DC.) des oben erwähnten Acyl-malonesters **24** und des in der folgenden Fraktion enthaltenen Lactons **22**. Das Produkt aus der fünften Fraktion wurde aus Essigester/Petroläther umkristallisiert: 1,70 g (28%) 5-Methoxycarbonyl-2,3-diphenyl-2,4-pentadien-4-olid (**22**) als farblose Plättchen, Smp. 165-166°. - UV. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$): Max. 237/15900; Max. 290/6700. - IR. (CHCl_3): 3020 m ; 2950 w ; 1745 s (Lacton C=O); 1718 s (Ester C=O); 1630 m ; 1530 m ; 1490 m ; 1445 m ; 1435 m . - $^1\text{H-NMR}$. (60 MHz, CDCl_3): 7,57 s , 1 H ($\text{H-C}(5)$); 7,4-6,8 m , 10 H (2 \times 5 Phenyl-H); 3,60 s , 3 H (OCH_3). - MS. : 306/79 (M); 278/82 ($M-\text{CO}$); 218/93; 191/80; 189/100.

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (306,32) Ber. C 74,50 H 4,61% Gef. C 74,82 H 4,68%

Die sechste Fraktion enthielt 502 mg (11%) (*E*)-2,3-Diphenyl-acrylsäure.

6. Hydrolyse und Decarboxylierung von 2-Methoxycarbonyl-3-oxo-4,5-diphenyl-4-pentensäure-methylester (24). - Eine Lösung von 338 mg (1 mmol) **24** in methanolischer Salzsäure wurde 20 Std. unter Rückfluss erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Mittels DC. (Hexan/Äther 3:2) wurden aus der Zone Rf=0,7 107 mg (48%) 3,4-Diphenyl-3-buten-2-on (**25**) als farbloses Öl erhalten. Die IR.- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren waren mit den beschriebenen [8] identisch. - MS. : 222/89 (M); 221/58; 207/14 ($M-\text{CH}_3$); 179/100 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CC}_6\text{H}_5$); 178/80 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$); 152/12; 121/9.

7. Reaktion von Methylmalonsäure-dimethylester (20) mit Diphenylcyclopropenon (5). - Eine Lösung von 2,92 g (0,02 mol) **20** in 40 ml DMF wurde mittels 0,48 g (0,02 mol) Natriumhydrid bei RT. in das Salz übergeführt, mit 4,12 g (0,02 mol) **5** versetzt, zwei Tage bei RT. gerührt, mit 300 ml Wasser behandelt, angesäuert und mit Äther extrahiert. Die organische Phase enthielt ein Gemisch, das nach DC. aus etwa 6 Substanzen bestand. Nach Chromatographie über eine Silicagelsäule mit Äther/Hexan/ CH_2Cl_2

1:2:1 konnte nur ein Produkt gefasst werden, nämlich 0,49 g (7%) *4-Methoxy-5-methoxycarbonyl-2,3-diphenyl-2-hexen-4-olid* (**36**) als farblose Kristalle, Smp. 140-141,5°. - UV. (C₂H₅OH): Max. 222/15400; Sch. 238/8600; Max. 294/10800. - IR. (CHCl₃): 1768s (Lacton C=O); 1740s (Ester C=O). - 222/15400; Sch. 238/8600; Max. 294/10800. - IR. (CHCl₃): 1768s (Lacton C=O); 1740s (Ester C=O). - ¹H-NMR. (60 MHz, CDCl₃): 7,5-7,2/m, 10 H (2 × 5 Phenyl-H); 3,74/s, 3 H (OCH₃); 3,48/s, 3 H (OCH₃); 3,01/qa, J=7, 1 H (H-C(5)); 1,03/d, J=7, 3 H (CH₃-C(5)). - MS.: 352/11 (M); 321/6 (M-OCH₃); 293/1 (M-OCOCH₃); 255/100; 237/27; 194/13; 178/61 (C₆H₅C≡CC₆H₅); 115/13; 59/26 (OCOCH₃).

C₂₁H₂₀O₅ (352,40) Ber. C 71,58 H 5,72% Gef. C 71,77 H 5,81%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. A. Steinfels & A. S. Dreiding*, *Helv.* **55**, 702 (1972); *V. Bilinski, M. A. Steinfels & A. S. Dreiding*, *Helv.* **55**, 1075 (1972); *V. Bilinski & A. S. Dreiding*, *Helv.* **55**, 1271 (1972).
- [2] *T. Eicher & S. Böhm*, *Tetrahedron Letters* 1972, 2603; *M. A. Steinfels, H. W. Krapf, P. Riedl, J. Sauer & A. S. Dreiding*, *Helv.* **55**, 1759 (1972).
- [3] *V. Bilinski & A. S. Dreiding*, *Helv.* **57**, 2525 (1974).
- [4] *M. Hirth, H. Krapf, P. Riedl, J. Sauer & E. Öser*, *Chem. Ber.* **109**, 562 (1976).
- [5] *V. Veprek-Bilinski & A. S. Dreiding*, *Helv.*, in Vorbereitung.
- [6] *J. Agranat, G. V. Boyd, M. A. Wirt*, *Bull. chem. Soc. Japan* **50**, 765 (1977).
- [7] *D. Karanatsios & C. H. Eugster*, *Helv.* **48**, 471 (1965).
- [8] *H. E. Zimmerman, L. Singer, B. S. Thyagarajan*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 108 (1959); *S. A. Fine, P. D. Pulaski*, *J. org. Chemistry* **38**, 1747 (1973).
- [9] *T. Eicher & J. L. Weber*, *Tetrahedron Letters* 1973, 1541.