

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 4. Mitt.:

Über die Bildung von Cyclopropan-spiroderivaten
Kurze Mitteilung

Von

Gertrude Adametz, J. Swoboda und F. Wessely

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. November 1962)

In einer vor einem Jahr erschienenen Mitteilung¹ wurde erwähnt, daß eine dort beschriebene Verbindung I ($C_{13}H_{12}O_4$) in methanolischer Lösung mit ätherischer Diazomethanolösung sowohl bei -70° als auch bei Raumtemperatur ohne wesentliche Polymethylenbildung stürmisch Stickstoff entwickelt. Es wurden u. a. zwei verschiedene kristallisierte Produkte erhalten: bei -70° eine Verbindung II ($C_{14}H_{14}O_4$), bei Raumtemperatur Verbindung III ($C_{15}H_{16}O_4$).

Wir beschreiben im folgenden kurz die Versuche zu deren Konstitutionsaufklärung.

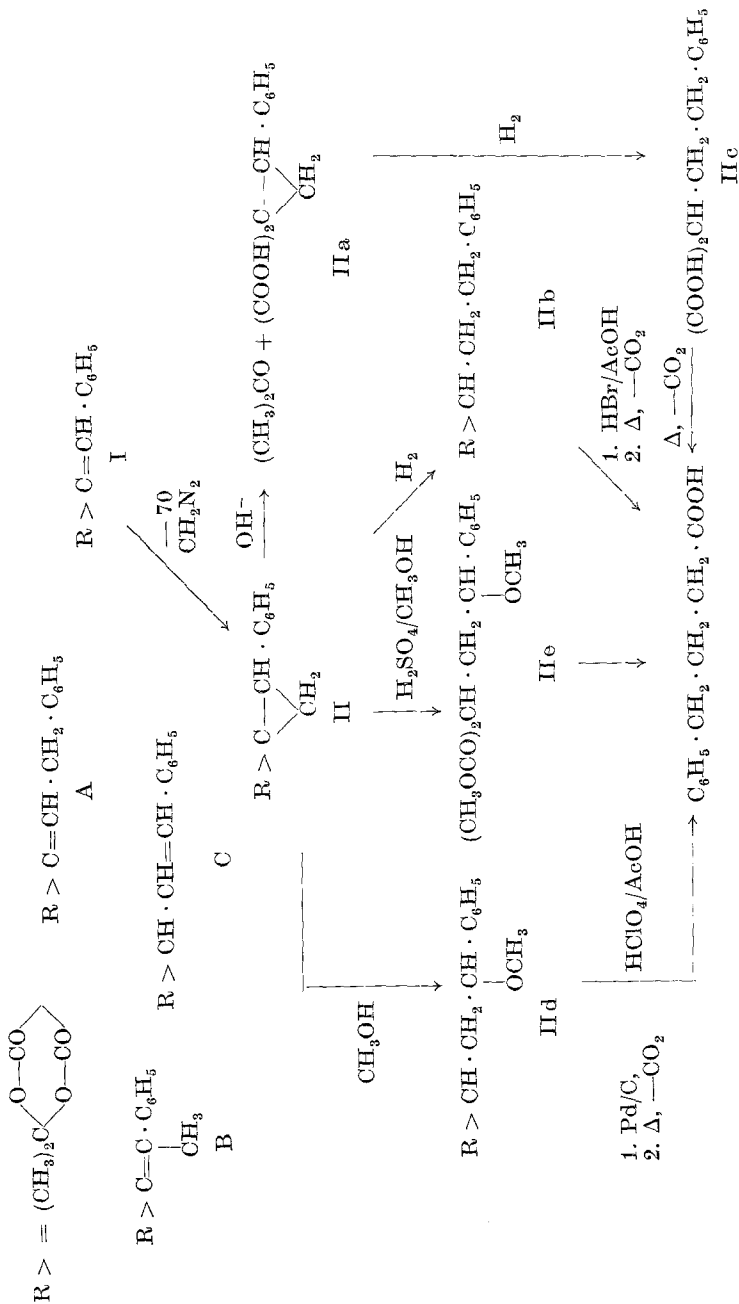
Verbindung II (Schmp. 135° , Rein-Ausb. 25–30%) läßt sich zum Unterschied von I^{1, 2} nicht wie eine einprotonige Säure titrieren, sondern zerfällt bei längerer Einwirkung von verd. Alkali bei Raumtemp. unter Bildung von Aceton und einer Verbindung II a ($C_{11}H_{10}O_4$, Schmp. 103°); diese ist eine zweiprotonige Säure und liefert mit Diazomethan einen öligen Dimethylester $C_{13}H_{14}O_4$ (Sdp._{0,6} 110° [Badtemp.]). II nimmt bei der katalyt. Hydrierung (10% Pd—C, Eisessig, Z. T.) 1 Mol H_2 auf unter Bildung der Verbindung II b ($C_{14}H_{16}O_4$, Schmp. 114°), die wie eine einprotonige Säure titrierbar ist; bei Einwirkung von HBr/Eisessig geht sie in β -Phenyläthylmalonsäure³ (II c) über, die auch aus II a durch Hydrierung (1 Mol H_2) zugänglich ist.

¹ Gertrude Adametz, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **92**, 802 (1961).

² J. Swoboda, J. Derkosch und F. Wessely, Mh. Chem. **91**, 188 (1960).

³ E. Fischer und W. Schmitz, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 2211 (1906).

Die auf Grund der Molekularformel und der Hydrierbarkeit neben der Konstitution II noch möglichen Formeln A, B und C scheiden aus:



A und B auf Grund des IR-Spektrums, das für II keine für eine konjugierte C=O-Gruppe charakteristische Absorption aufweist, A, B und C sollten sich außerdem wie einprotonige Säuren titrieren lassen^{1, 2}.

Für die Formel II eines 1-Phenyl-6,6-dimethyl-5,7-dioxa-4,8-dioxo-spiro[2,5]octans sprechen auch noch andere Versuchsergebnisse, die alle ihre Erklärung in der bekannten leichten Aufspaltung des Cyclopropanringes finden.

Bei der Behandlung von II mit Methanol wird dieses addiert unter Bildung von II d ($C_{15}H_{18}O_5$, Schmp. 72°); die Verbindung ist einprotonig^{1, 2} titrierbar. Wird sie mit Pd—C in Eisessig, der mit wenig Perchlorsäure versetzt ist, hydriert⁴ und das rohe Hydrierungsprodukt erhitzt, so erhält man γ -Phenylbuttersäure. Die hydrogenolytische Abspaltung der OCH_3 -Gruppe erscheint verständlich, wenn diese, wie in II d, an einem Benzylkohlenstoffatom angenommen wird. Bei der Behandlung von II mit CH_3OH/H_2SO_4 wird auch der Acylalring gesprengt und ein öliger Dimethylester II e erhalten (die entsprechende Dicarbonsäure schmilzt bei 148° unter Zersetzung), der, analog wie II d hydriert und nach seiner Verseifung erhitzt, ebenfalls die γ -Phenylbuttersäure liefert. Zu dieser Verbindung kommt man auch von II b und II c auf dem im Formelschema angegebenen Weg.

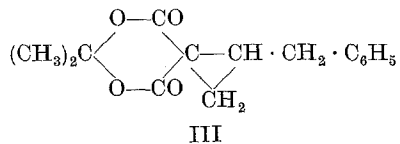
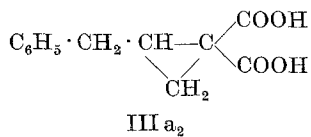
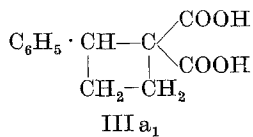
Verbindung III ($C_{15}H_{16}O_4$, Schmp. 84°, Rein-Ausb. 20—30%) läßt sich ebensowenig titrieren wie II. Sie wird aber auch durch längeres Stehen mit verd. Alkali bei Raumtemp. in Aceton und die zweiprotonige Säure III a ($C_{12}H_{12}O_4$, Schmp. 153°) gespalten. Diese gibt mit Diazomethan einen öligen Dimethylester ($C_{14}H_{16}O_4$, Sdp._{0,1} 120°); die gleiche Verbindung ist auch durch Behandlung von III mit Methanol/ H_2SO_4 zugänglich. Mit einem aktiveren Katalysator hydriert, liefert III a γ -Phenylpropylmalonsäure (Schmp. 95°), die bei der Decarboxylierung δ -Phenylvaleriansäure (Schmp. 58°, Mischschmp. mit authentischem Präparat keine Depression) ergab. Die Verbindung III a ist ein Racemat, da sie sich in optische Antipoden spalten läßt.

Die angeführten Ergebnisse können mit zwei Strukturen für III a, nämlich III a₁ und III a₂ in Einklang gebracht werden.

Von diesen sollte auf Grund von Ergebnissen von *C. Beard* und *A. Burger*⁵ III a₁ ausscheiden. Diese Autoren haben nämlich die Verbindung III a₁ synthetisiert; sie erwies sich als von unserer Dicarbonsäure verschieden. Da aber gewisse Zweifel an der Beweiskraft der Synthese möglich waren, haben wir eine Reihe anderer Versuche angestellt, die bewiesen, daß für unsere Verbindung III a nicht die Kon-

⁴ Org. React. 7, 263; *K. W. Rosenmund* und *E. Karg*, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 1850 (1942); *K. Kindler* und *D. Kwok*, Ann. Chem. 554, 9 (1943).

⁵ *Colin Beard* und *Alfred Burger*, J. Org. Chem. 26, 2335 (1961).



stitution III a₁ zutrifft, sondern III a₂. III muß daher die angegebene Konstitution besitzen.