

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 5. Mitt.:

Über die Bildung von Cyclopropanspiroderivaten
(Kurze Mitteilung)

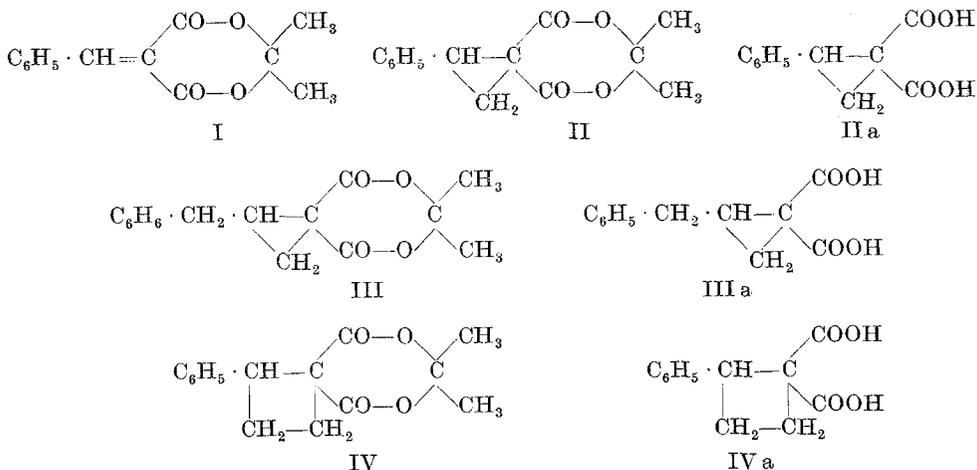
Von

Gertrude Adametz, G. Billek, A. Eitel, O. E. Polansky, O. Saiko,
J. Swoboda und F. Wessely*

Aus dem Organ.-Chem. Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 8. Januar 1963)

In der 4. Mitteilung¹ haben wir kurz über die Bildung von zwei Cyclopropanspiroverbindungen II und III berichtet, die aus dem cyclischen Acylal I² mit Diazomethan in guten Ausbeuten entstehen. Die bei tiefer Temperatur (-70°C) in ca. 40% Ausbeute gebildete Verbindung (Schmp.: 135°) ist in ihrer Konstitution (II) gesichert. Das war aber lange Zeit bei der Verbindung III, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (Schmp.: 84°), die eben-



* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. O. Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ G. Adametz, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **93**, 1453 (1962).

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

falls in ca. 40% Ausbeute entsteht, nicht der Fall. Wir beschreiben hier die experimentellen Ergebnisse, die die Konstitution beweisen.

Auf Grund der Molekularformel und der Bildungsweise der Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ waren die Strukturen III und IV möglich und wir hielten längere Zeit die letztere für die wahrscheinlichere. Bei der alkalischen Verseifung der Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ entsteht eine Dicarbonsäure A, $C_{12}H_{12}O_4$, der eine der beiden Formeln IIIa bzw. IVa zukommen konnte; sie ist mit einer von *C. Beard* und *A. Burger*³ auf anderem Wege dargestellten Dicarbonsäure B isomer. Die Konstitution der Dicarbonsäure A, mit der wir uns hier hauptsächlich beschäftigen, beweist dann auch die der Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$.

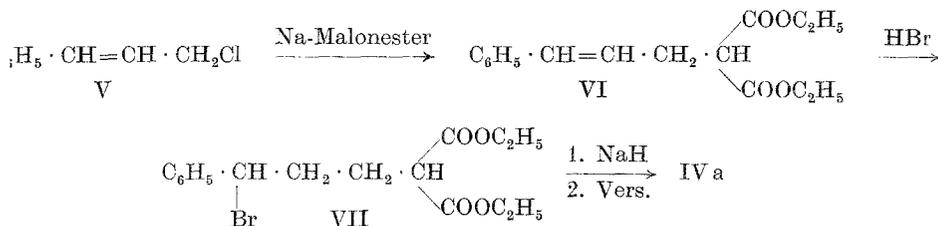
Mit der Struktur IVa für A waren nicht im Widerspruch:

1. Die langsame Wasserstoffaufnahme der Dicarbonsäure A. Die Dicarbonsäure B³ wird wesentlich rascher hydrogenolysiert. Die Geschwindigkeit der Hydrogenolyse von B entspricht der von IIa, einem Cyclopropanderivat. (Aus den Hydrogenolyseprodukten der beiden Dicarbonsäuren entsteht nach CO_2 -Abspaltung die δ -Phenylvaleriansäure.)

2. Die NMR-Spektren, die wir der Güte von Herrn Dr. *Walz* (Farbenfabriken Bayer, Leverkusen) verdanken, erlaubten keine ganz sichere Entscheidung; sie sprachen aber eher für IVa.

Mit der Struktur IVa für unsere Dicarbonsäure A standen im Widerspruch:

3. Die Angabe von *C. Beard* und *A. Burger*, die aus V auf dem unten skizzierten Weg IVa synthetisiert hatten³. Die von ihnen erhaltene Dicarbonsäure B war mit der unsrigen (A) nicht identisch.



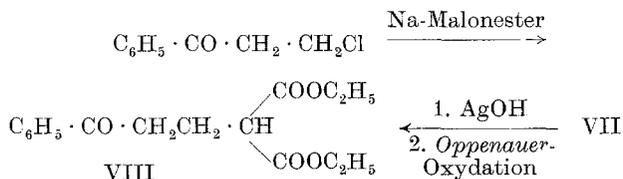
4. Das Massenspektrum von A, das wir Herrn Dr. *G. Spitteller* verdanken. Er fand eine stark ausgeprägte Spitze bei der $MZ = 91$, die im Massenspektrum der Dicarbonsäure B nicht auftritt; dies deutet auf die Anwesenheit einer Benzylgruppierung in der Dicarbonsäure A.

Da aber die Additionsrichtung von HBr an die ungesättigte Verbindung VI nicht absolut sicher vorauszusehen war, bestand die Möglichkeit, daß die amerikanischen Autoren IIIa in Händen hatten. Zur Klärung der Frage stellten wir die folgenden Versuche an, die erstens

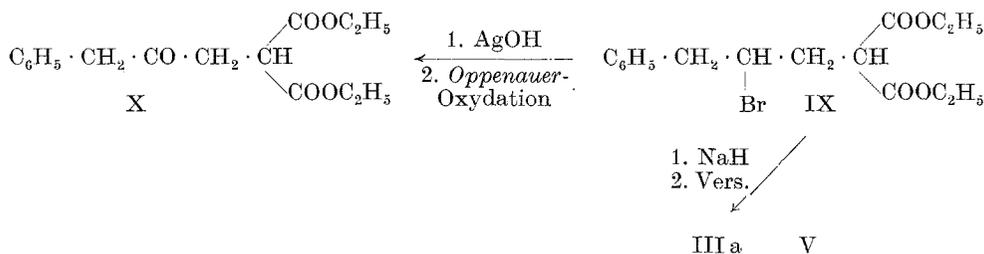
³ *C. Beard* und *A. Burger*, *J. Org. Chem.* **26**, 2335 (1961).

die Richtigkeit der Struktur IV a für die Säure B von *Beard* und *Burger* und zweitens für unsere Verbindung A die Struktur III a bewiesen.

Das Bromid VII hat die angegebene Konstitution, da es sich in das Keton VIII umwandeln ließ, das auf folgendem Weg synthetisiert wurde:



Bei der peroxydisch katalysierten HBr-Addition entstand aus VI ein Bromid IX, das, mit NaH analog VII umgesetzt, unsere Verbindung A ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$), III a, ergab. Das Bromid IX ließ sich andererseits in das Keton X umwandeln:

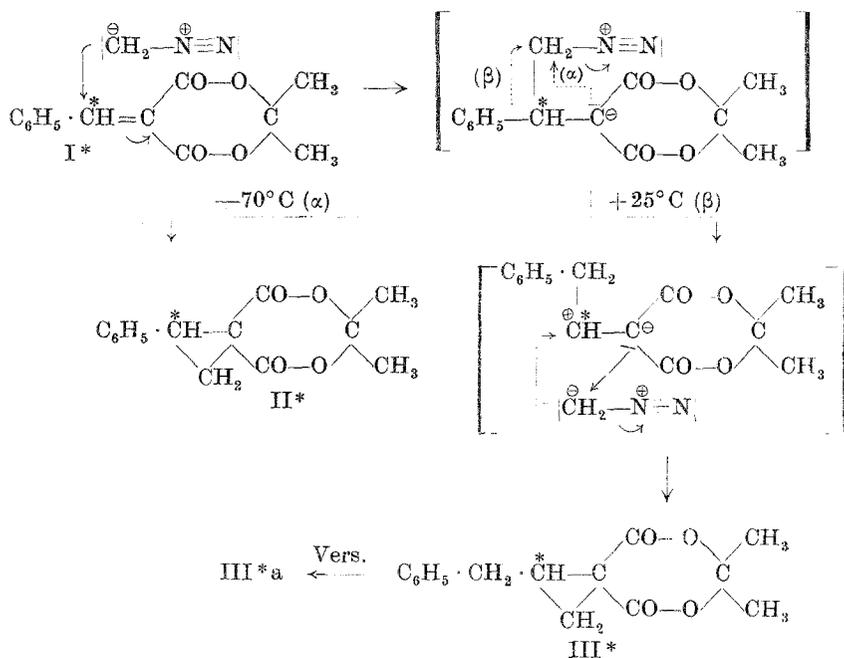


Es ist also für die Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$ die Konstitution III sicher bewiesen. Ihre Entstehung verdankt sie einer Sextettumlagerung, die neben der Addition des ersten Diazomethanmoleküls eintritt. Die Formelreihe auf S. 337 soll den Reaktionsmechanismus angenähert wiedergeben.

Der Mechanismus verlangt, daß die Benzoesäure, die beim oxydativen Abbau einer an der mit * bezeichneten Stelle mit ^{14}C markiertem III* gewonnen wird, keine Aktivität enthält. Dies wurde durch Versuche bestätigt*. Diese Befunde sind auch eine weitere Stütze für die Konstitution III a für A. IV a müßte eine aktive Benzoesäure liefern, wenn man nicht äußerst unwahrscheinliche Mechanismen annehmen wollte.

Bei tiefen Temperaturen tritt die Phenylwanderung langsamer ein als der Ringschluß zum Cyclopropan. II* liefert dementsprechend beim oxydativen Abbau eine Benzoesäure mit der gesamten Aktivität in der Carboxylgruppe. II* und III* wird aus I*, dem Kondensations-

* Die δ -Phenylvaleriansäure enthält die gesamte Aktivität am γ -C-Atom.



produkt der Meldrum-Säure⁴ mit aktivem Benzaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{*}{\text{C}}\text{HO}$, gewonnen.

Aus den angeführten Befunden ergeben sich eine Reihe weiterer Fragestellungen, die von uns weiter verfolgt werden.

Wir danken Frl. *Nicole Chauveau* für ihre Mitarbeit.

⁴ A. N. Meldrum, J. Chem. Soc. [London] **93**, 598 (1908).