

Zur Kenntnis cyclischer Acylale, 9. Mitt.*:

Die Einwirkung von Diazomethan auf Isopropylidenbenzylidenmalonat

Von

Gertrude Swoboda (geb. Adametz), A. Eitel, J. Swoboda und F. Wessely

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 6. Juni 1964)

Durch Einwirkung von CH_2N_2 auf Isopropylidenbenzylidenmalonat (I) entsteht 2-Phenylcyclopropan-1,1-dicarbonsäureisopropylidenacylal (II) und 2-Benzylcyclopropan-1,1-dicarbonsäureisopropylidenacylal (III). Der Konstitutionsbeweis für die Reaktionsprodukte wird erbracht, der Chemismus ihrer Bildungsreaktion diskutiert und weiters über einige Umsetzungen mit ihnen berichtet.

The reaction of diazomethane with isopropylidene benzylidene malonate (I) leads to the formation of 2-phenylcyclopropane-1,1-dicarboxylic acid isopropylidene acylal (II) and 2-benzylcyclopropane-1,1-dicarboxylic acid isopropylidene acylal (III). Evidence for the structure of the reaction products II and III is given, the mechanism of their formation discussed and several of their reactions reported.

Isopropyliden-malonat (IV, = Meldrum-Säure = 2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan) reagiert mit CH_2N_2 in Gegenwart von Methanol oder Wasser sehr rasch, schon in der Kälte, unter Bildung von Malonsäuredimethylester und Aceton². Die gleiche Ringspaltungsreaktion geben

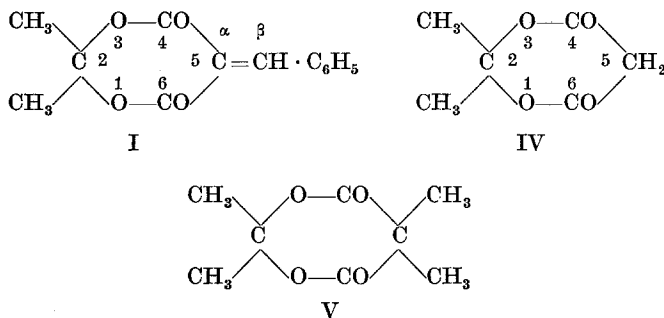
* Einige wichtige Ergebnisse der in dieser Arbeit mitgeteilten Untersuchungen wurden bereits in zwei kurzen vorläufigen Mitt.¹ veröffentlicht. Hier sollen die dort erwähnten Befunde ergänzt und das experimentelle Material nachgetragen werden.

^{1a} Gertrude Adametz, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **93**, 1453 (1962).

^{1b} G. Adametz, G. Billek, A. Eitel, O. E. Polansky, O. Saiko, J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. **94**, 334 (1963).

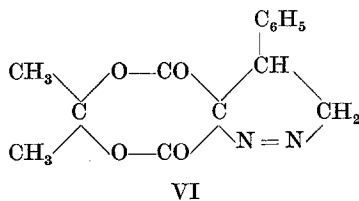
² J. Swoboda, J. Derkosch und F. Wessely, Mh. Chem. **91**, 188 (1960).

alle anderen, von uns qualitativ geprüften cyclischen Acylale von Malonsäuren, sofern sie am C-5 des Rings noch ein H tragen. Am C-5 dialkylierte Acylale, wie z. B. Isopropyliden-dimethylmalonat (V) sind unter den angegebenen Bedingungen gegenüber CH_2N_2 zumindest einige Zeit inert.



Bei anderen Untersuchungen³ wurde festgestellt, daß Acylale, die am C-5 eine substituierte Methylengruppe tragen, z. B. Isopropylidenbenzylidenmalonat (I, = 2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-5-benzyliden-1,3-dioxan) am C_β der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung einem nucleophilen Angriff besonders zugänglich sind. Die Untersuchung des Verhaltens von I gegenüber Diazomethan war daher von Interesse.

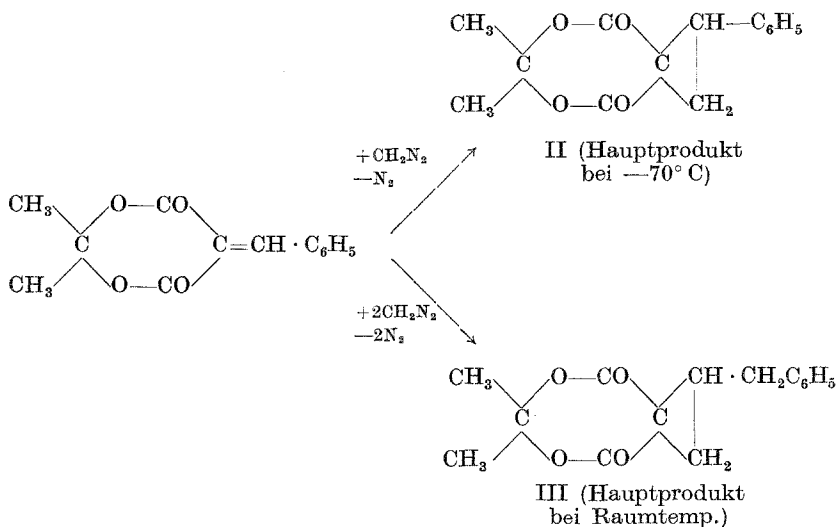
Es waren für die Umsetzung von I mit CH_2N_2 zwei Reaktionsmöglichkeiten zu erwarten, die auch miteinander in Konkurrenz treten konnten: Einerseits eine Bildung des Pyrazolinderivats VI im Wege einer 1,3-dipolaren Addition; andererseits hätte I wie die *Meldrum*-Säure etc. reagieren können, wobei Benzylidenmalonsäure-dimethylester und daraus durch 1,3-dipolare CH_2N_2 -Anlagerung entstehende Folgeprodukte erhalten werden sollten.



Überraschenderweise verläuft jedoch die Hauptreaktion völlig anders. Unter stürmischer N_2 -Entwicklung entsteht — je nachdem, ob man bei Raumtemp. oder unter Tiefkühlung (ca. -70°) arbeitet, überwiegend eine von zweierlei kristallisierten Verbindungen, die beide weder Stickstoff noch OCH_3 enthalten. Unter Vorwegnahme ihrer richtigen Kon-

³ Gertrude Swoboda (geb. Adametz), J. Swoboda und F. Wessely, Mh. Chem. 95, 1283 (1964).

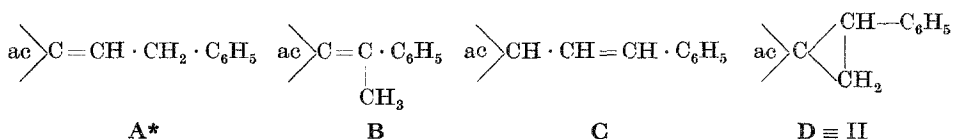
stitution als cyclische Acylale von substituierten Cyclopropan-1,1-dicarbonensäuren läßt sich ihre Bildung wie folgt formulieren:



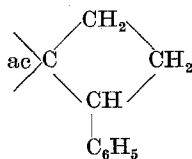
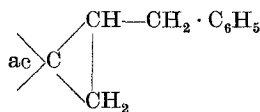
Konstitutionsermittlung von II und III

Der weiteren Diskussion der Struktur der beiden Verbindungen soll vorangestellt werden, daß IR-spektroskopisch festgestellt werden konnte, daß in beiden Substanzen sowohl der Acylalring (das 4,6-Dioxo-1,3-dioxan-System) als auch der monosubstituierte Benzolring erhalten geblieben waren (s. exper. Teil). Das heißt aber, daß die Knüpfung der Bindung zu dem oder zu den aus dem Diazomethan stammenden C-Atomen nur an einem oder beiden C-Atomen der $\text{C}_\alpha = \text{C}_\beta$ -Doppelbindung von I erfolgt sein konnte. Die Lage der ω -CO-Banden spricht sowohl bei II als auch bei III für eine Aufhebung der $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ -Konjugation.

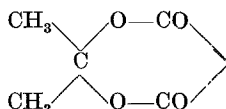
Verbindung II. Aus der Bruttoformel von II ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$) ergibt sich, daß eine CH_2 -Gruppe in das Molekül des Ausgangsmaterials (I) ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$) eingetreten ist. II zerfällt bei Einwirkung von verd. Lauge bei Raumtemp. in eine Dicarbonsäure IIa ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$) und Aceton. Es lassen sich vier Formeln A—D konstruieren, die bei gegebener Bruttoformel sowohl ein intaktes Acylal-, als auch Phenylsystem besitzen, nämlich:



Für III diskutierte Strukturen:

**E****F ≡ III**

*
ac > bedeutet

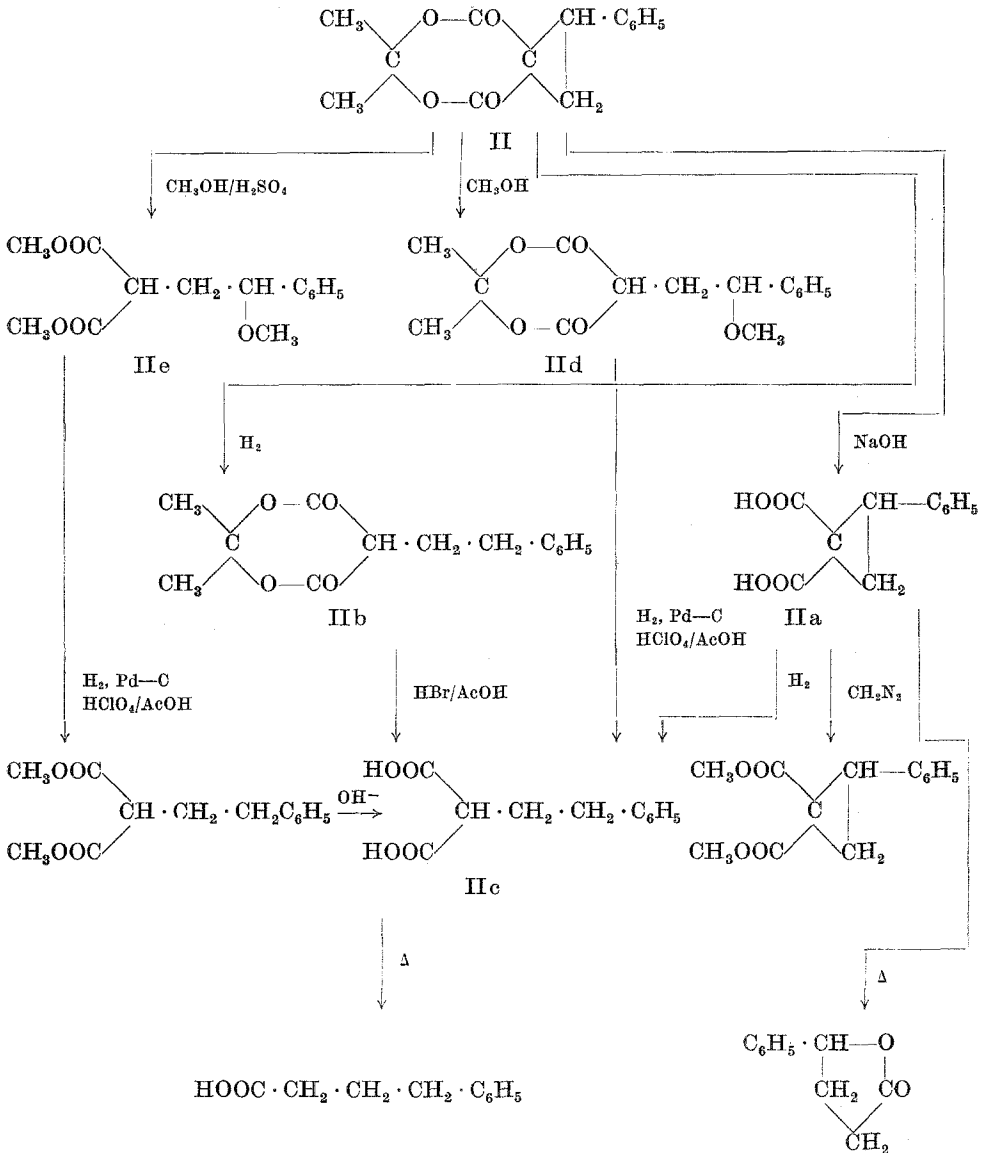


A und **B** besitzen jedoch noch die C=C—C=O-Konjugation und scheiden auf Grund der IR-spektroskopischen Ergebnisse aus. **C** wieder besitzt ein acides H am C-5 und sollte daher als einprotonige Säure titrierbar sein²; das gleiche gilt übrigens auch für **A** und **B** auf Grund ihrer Konstitution als cyclische Acylale von substituierten Methylmalonsäuren³. Nur **D**, das ein Derivat eines 5,5-dialkylsubstituierten Acylals darstellt, ist nicht titrierbar. Auch die leichte Spaltbarkeit durch verdünntes Alkali ist bei **D** zu erwarten³. **A**, **B** und **C** weisen ferner eine C=C-Doppelbindung auf; chemische Tests auf Doppelbindungen (KMnO₄, Perbenzoesäure) verliefen jedoch negativ. Nur die Struktur **D** ist mit allen angeführten Befunden in Einklang und entspricht daher der Verbindung **II** (1-Phenyl-6,6-dimethyl-5,7-dioxa-4,8-dioxo-spiro[2,5]-octan).

Es wurden auch eine Reihe von Reaktionen mit **II** ausgeführt, die alle mit der angegebenen Konstitution in Einklang sind (siehe Formelübersicht auf der gegenüberliegenden Seite).

Alkalische Verseifung von **II** führt zur bereits erwähnten 2-Phenylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure (**IIa**), aus der mit CH₂N₂ ihr Dimethylester erhalten werden kann. Katalytische Hydrierung von **II** liefert unter milden Bedingungen (vgl. exper. Teil) Isopropyliden-(2-phenyläthyl)-malonat (**IIb**), das durch HBr in Eisessig in die 2-Phenyläthylmalonsäure (**IIc**) übergeführt werden kann. **IIc** erhält man auch durch katalytische Hydrierung von **IIa**. Decarboxylierung von **IIc** gibt γ -Phenylbuttersäure.

Beim Erhitzen von **II** mit Methanol wird selektiv der Cyclopropanring aufgespalten und es entsteht das Isopropyliden-(2-methoxy-2-phenyläthyl)-malonat (**IIId**). Die in Benzylstellung befindliche Methoxygruppe von **IIId** kann in stark saurem Medium hydrogenolytisch abgespalten werden, wobei unter gleichzeitiger Verseifung des Acylalrings wieder **IIc** entsteht. Einwirkung von Methanol—Schwefelsäure auf **II** führt zur Spaltung des Acylal- und des Cyclopropanrings und liefert (2-Methoxy-2-phenyläthyl)-malonsäure-dimethylester (**IIe**). Auch in **IIe** kann die



Benzyläther-Gruppierung hydrogenolytisch gespalten werden, es entsteht der Dimethylester von IIc, der bei der Verseifung wieder IIc lieferte. Die hydrogenolytische Eliminierbarkeit der Methoxygruppe aus II d und II e stellt gleichzeitig den Beweis für ihre Stellung im Molekül dar, die übrigens auch bezüglich der Bruchstelle und der Additionsrichtung am Cyclopropanring den Erwartungen entspricht. Alle Ringspaltungs-

reaktionen an 2-Arylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuren oder deren Derivaten finden zwischen C-1 und C-2 statt und zwar so, daß das nucleophile Reagens am C-2 angreift.

Thermische Decarboxylierung von IIa führt schließlich unter Ringöffnung zum γ -Phenyl- γ -butyrolacton, eine für Cyclopropan-1,1-dicarbonsäuren charakteristische Reaktion⁴⁻⁷.

Verbindung III. Die Summenformel von III ($C_{15}H_{16}O_4$) zeigt den formalen Eintritt von 2 CH_2 -Gruppen in I an. III ist ebenso wie II nicht sauer, wird aber durch verd. Alkali in der Kälte zu einer Dicarbonsäure IIIa ($C_{12}H_{12}O_4$) gespalten. III enthält keine C=C-Doppelbindung ($KMnO_4$, Perbenzoesäure). Aus der großen Zahl von formal möglichen Isomeren, die die eingangs erwähnten Bedingungen erfüllen, kann man daher — analog zu den bei II angestellten Überlegungen — alle jene ausschließen, die am C-5 des Acylalrings ein H oder eine substituierte Methylengruppe tragen. IIIa erwies sich außerdem noch als in optische Antipoden spaltbar (damit schied auch die für IIIa ursprünglich von uns ebenfalls in Betracht gezogene Struktur der 3-Phenyl-cyclobutan-1,1-dicarbonsäure aus), so daß sich schließlich die für III in Betracht kommenden Strukturen auf E und F beschränkten. Bei der Entscheidung zwischen diesen Strukturen wurden wir eine zeitlang irreführt. Die katalytische Hydrierung von IIIa verlief mit dem gleichen Katalysator, mit dem der Cyclopropanring von IIa rasch hydrogenolytisch geöffnet wurde, äußerst langsam. Wir vermuteten also zunächst, daß IIIa das Ringskelett von E besäße. Damit im Widerspruch war aber eine Arbeit von C. Beard und A. Burger⁸, die die Synthese einer Verbindung der Struktur VII, welche andere chemische und spektroskopische Eigenschaften besitzt als unsere Substanz, auf einem klassischen Weg beschrieben. Das Ausgangsprodukt VIII für diese Substanz wurde von ihnen durch Addition von HBr an Cinnamylmalonester dargestellt. Nach unseren Versuchen ließ sich die von den obigen Autoren beschriebene Verbindung VII viel rascher als unsere Substanz katalytisch hydrieren, wie Abb. 1 zeigt. Beide Verbindungen lieferten bei der Hydrogenolyse γ -Phenylpropylmalonsäure, die zu δ -Phenylvaleriansäure decarboxylierbar war. Bei dieser Sachlage war es also unbedingt nötig, die Richtigkeit der Struktur VII für die von Beard und Burger dargestellte Substanz zu überprüfen bzw. für unsere Verbindung die Struktur IIIa zu beweisen. Dies gelang auf zwei Wegen, von welchen hier nur der eine der beiden in der kurzen Mitteilung^{1b} erwähnten ausführlich dargestellt werden möge.

⁴ R. Fittig und F. Röder, Ann. Chem. **227**, 23 (1884).

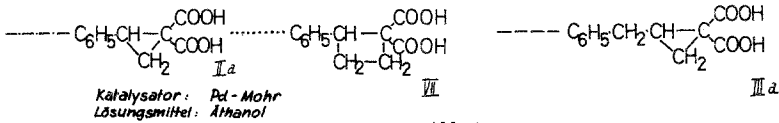
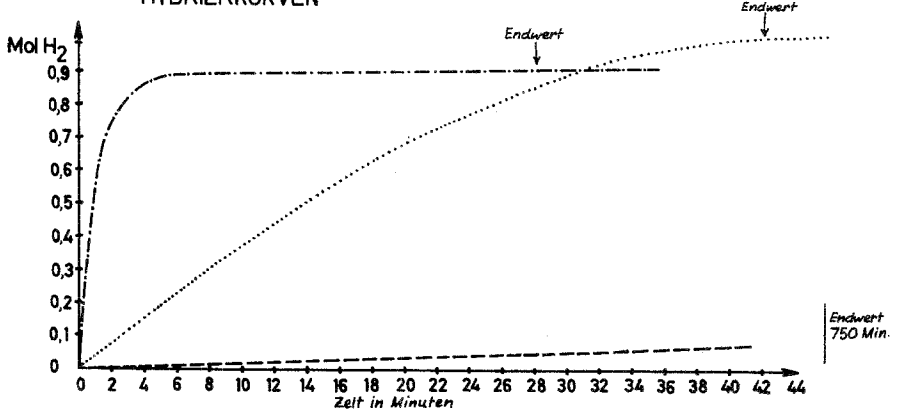
⁵ W. Autenrieth, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2548 (1905).

⁶ S. F. Birch, R. A. Dean und N. J. Hunter, J. Org. Chem. **23**, 1390 (1958).

⁷ K. C. Murdock und R. B. Angier, J. Org. Chem. **27**, 2395 (1962).

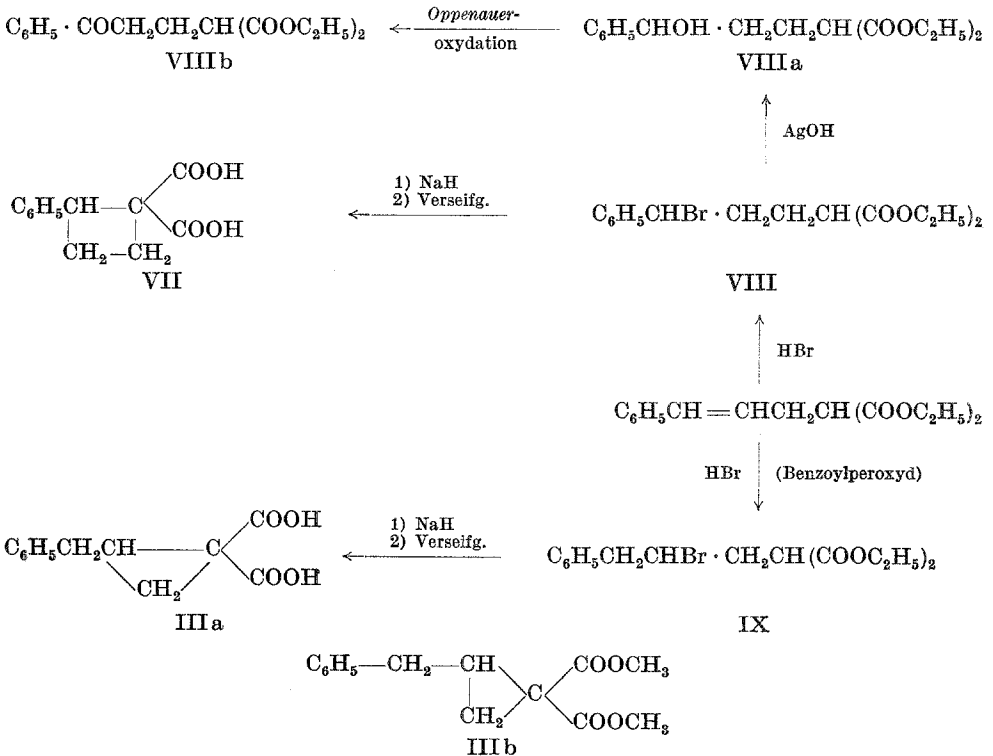
⁸ C. Beard und A. Burger, J. Org. Chem. **26**, 2335 (1961).

HYDRIERKURVEN



Katalysator: Pd-Mohr
Lösungsmittel: Äthanol

Abb. 1.



Es wurde an den oben erwähnten Cinnamylmalonester peroxydisch katalysiert (Benzoylperoxyd) HBr addiert und ein Bromid IX erhalten, das, wie in der Formelreihe gezeigt, eine Dicarbonsäure lieferte, die mit unserer Verbindung IIIa identisch war. Für das entsprechende Acylal III ist damit die Struktur F bewiesen. Daß das Bromid VIII tatsächlich die angegebene Struktur besitzt, folgt, wie wir gezeigt haben, aus dessen Überführbarkeit in das Keton VIIIb auf dem ebenfalls in der Formelreihe angegebenen Weg. VIIIb ist auch aus β -Chlorpropiophenon und Malonester erhältlich⁹.

Der Vergleich der NMR-Spektren von IIIa und VII (für deren Aufnahme wir Herrn Dr. *Walz* herzlich danken) ergibt einen weiteren Beweis für die Struktur von IIIa. Das NMR-Spektrum von VII, das an anderer Stelle schon diskutiert wurde⁸, zeigt im Bereich der (substituierten) Alicyclen zwei linienreiche Signale mit dem Intensitätsverhältnis 1:4, während das Spektrum von IIIa in diesem Bereich drei linienreiche Signale mit dem integralen Intensitätsverhältnis 2:1:2 aufweist. Ein Multiplett liegt bei $7,2 \tau$ (2 H), eines bei $7,8 \tau$ (1 H) und ein Dublett mit Feinstruktur findet sich bei $8,5 \tau$ (2 H). Auf Grund der Lage und des relativen Intensitätsverhältnisses scheint es plausibel, das erstgenannte Multiplett ($7,2 \tau$) den Benzylprotonen, das linienreiche Multiplett ($7,8 \tau$) dem Methinproton und das Dublett ($8,5 \tau$) der Cyclopropan-CH₂-Gruppe zuzuordnen*.

Zum Chemismus der Reaktion zwischen I und Diazomethan

Die Entstehung der beiden Acylale II und III läßt sich zwanglos beschreiben, wie im folgenden entwickelt werden soll**. Auf Grund der Reaktionsbedingungen ist ein polarer Mechanismus als gesichert zu betrachten. Als erster Schritt ist der nucleophile Angriff eines CH₂N₂¹⁰ am elektronenverarmten C₃¹¹ der stark polarisierten C=C-Doppelbindung in I anzunehmen. Das hierbei gebildete Zwitterion I' ist als aliphatisches Diazoniumion äußerst instabil und spaltet sofort N₂ ab. Ob es dabei tatsächlich zur Ausbildung eines freien Zwitterions I'' kommt oder ob die N₂-Abspaltung synchron mit der Stabilisierungsreaktion vor sich

* Unser Dank gilt Herrn Dr. *J. Sonnenbichler* (Max Planck-Institut für Biochemie, München) für die Interpretation der Spektren.

** Die Zerlegung der Reaktionsfolge in einzelne Teilschritte ist rein willkürlich und beinhaltet keinerlei Aussage über deren zeitliche Aufeinanderfolge, schließt also auch einen synchronen Ablauf — auf den die Argumentation leicht sinngemäß übertragbar ist — keineswegs aus.

⁹ *C. F. H. Allen* und *H. W. J. Cressman*, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 2953 (1933).

¹⁰ *R. Huisgen*, *Angew. Chem.* **67**, 439 (1955).

¹¹ *O. E. Polansky*, *Mh. Chem.* **92**, 820 (1961).

geht, ist für die weitere Diskussion unerheblich, der Übersichtlichkeit halber soll jedoch I" als kurzlebiges Zwischenprodukt angeschrieben werden. I" als ein primäres Carbenium-Ion (der anionische Teil aller dieser hypothetischen Teilchen ist mesomeriestabilisiert und daher energiearm³, er wird daher bei dieser Betrachtung vernachlässigt) ist nun aber auch sehr instabil und wird sich somit schnell — wohl am ehesten in monomolekularer Reaktion — in eine energieärmere Partikel umzuwandeln suchen*, wofür vor allem drei Wege in Betracht kommen:

a) Ringschluß zum Phenylcyclopropanderivat II, das ein Endprodukt der Reaktionsfolge darstellt. Kontrollversuche zeigten, daß II — zumindest im Rahmen der verwendeten Reaktionszeiten — auch bei Raumtemp. gegen CH₂N₂ beständig ist. Damit ist auch gesichert, daß III nicht über II als Vorstufe entsteht.

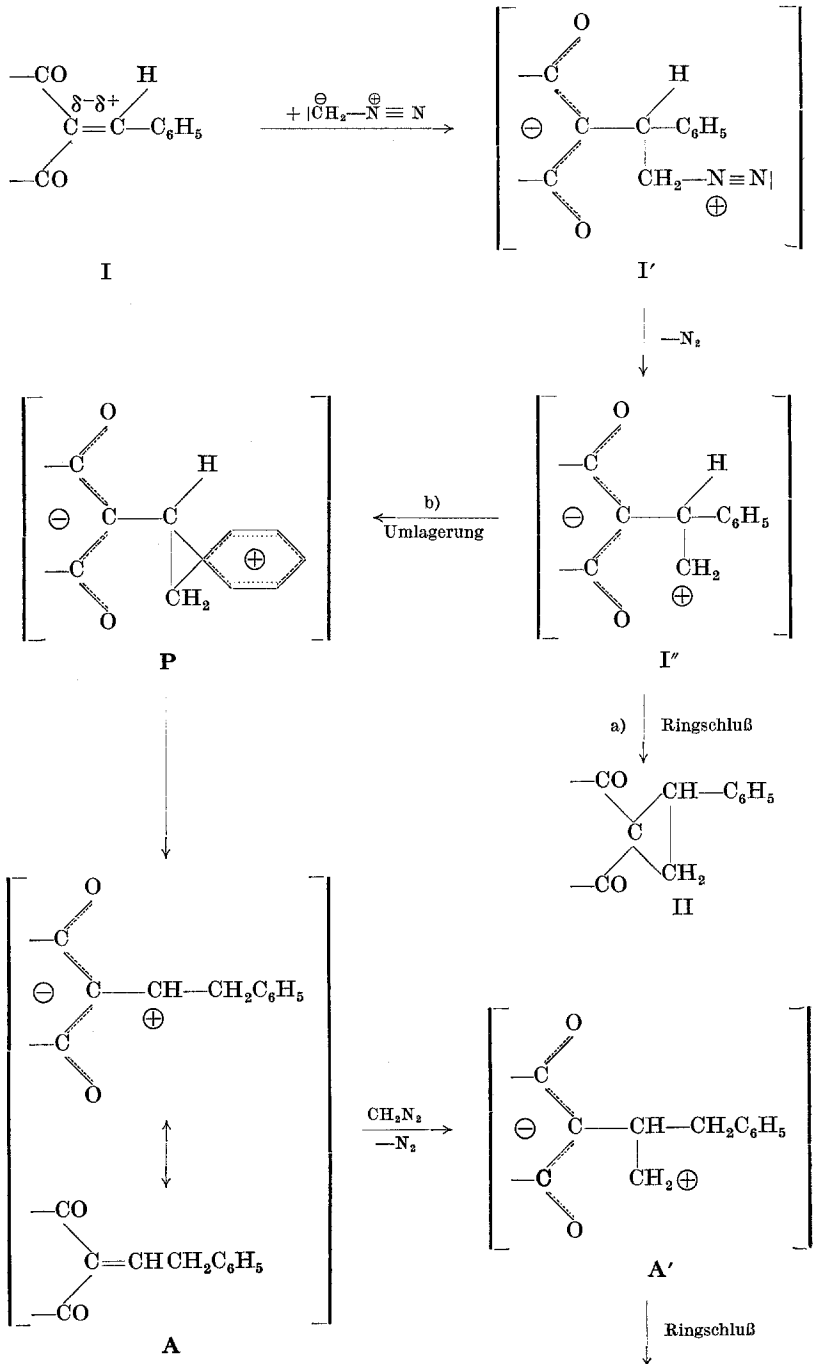
b) Umlagerung**: An dem dem Carbenium-C benachbarten Kohlenstoff befindet sich mit dem Phenylrest auch eine gut zur anionotropen Wanderung befähigte „Nachbargruppe“. Als Zwischenstufe dieser Umlagerung kann man — wie immer bei Phenylwanderungen — das verbrückte Phenonium-Ion P annehmen, das in die an sich stabile Verbindung mit Struktur A übergehen könnte. Einem bei der Reaktion von A mit einem weiteren CH₂N₂ auf gleiche Weise — die Reaktivität von A ist vermutlich noch größer als die von I — wie I" entstehendes A' hat aber als Stabilisierungsmöglichkeit praktisch nur mehr den Ringschluß zu III, da die Wanderungstendenz des Benzylrestes viel kleiner ist als die der Phenylgruppe. Das unter den Reaktionsbedingungen stabile III ergibt sich also als das logische Endprodukt der Reaktion von I mit insgesamt zwei CH₂N₂. Das gleichzeitige Entstehen von II und III hat also seine Ursache in einem Konkurrieren der verschiedenen Stabilisierungsreaktionen für das Zwitterion I".

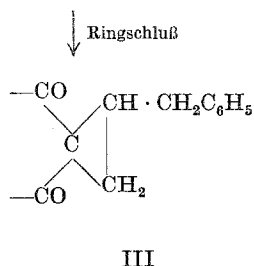
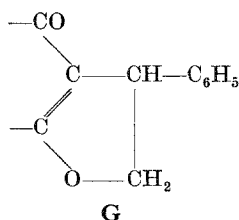
c) Der unter a) angeführte Ringschluß zum Cyclopropan-System ist zugleich eine intramolekulare C-Alkylierung am mesomeren, anionischen Teil des Zwitterions I". Als Konkurrenzreaktion dazu wäre eigentlich auch die entsprechende O-Alkylierung¹² an einem der beiden Carbonyl-

* Ein Übergang von I" in die vorher ebenfalls diskutierte Verbindung mit Struktur E würde eine bimolekulare Reaktion von I" mit einem weiteren CH₂N₂ erfordern. Die CH₂N₂-Konzentration ist aber infolge der Reaktionsbedingungen sehr klein; dies macht in Verbindung mit der kurzen Lebensdauer von I" einen solchen Vorgang praktisch unmöglich. Eine Stabilisierung von I" durch bimolekulare Reaktion mit einem Lösungsmittelmolekül (Addition von Methanol oder Wasser an I") ist denkbar, Produkte solcher Art könnten sich unter den nicht identifizierten Nebenprodukten der Umsetzung befinden.

** Vgl. analoge Umlagerungen bei Di- und Triphenyldiazoäthan¹⁰.

¹² A. Mustafa und M. K. Hilmy, J. Chem. Soc. [London] 1952, 1434.





Sauerstoffe denkbar. Als Produkt dieser — hypothetischen — Reaktion wäre der Enoläther **G** zu erwarten, der sich möglicherweise unter den nicht identifizierten Reaktions-Nebenprodukten befindet.

Die bei der Entstehung von **III** postulierte Phenylwanderung konnte in der Folge durch Versuche mit ^{14}C bestätigt werden^{1b}; dadurch wird auch der zweite, auf S. 1360 erwähnte, Strukturbeweis für **III** bestätigt.

Vergleichende Betrachtung der Eigenschaften von **II** und **III**

Im UV-Spektrum von **II** manifestiert sich noch eine geringe π -Elektronenwechselwirkung zwischen Acylalring und Phenylkern, die — wie bekannt — auch über den Dreiring hinweg in gewissem Ausmaß stattfinden kann. In **III** ist diese Wechselwirkung durch die zusätzliche Trennung der beiden Systeme durch das sp^3 -hybridisierte Benzyl-C-Atom aufgehoben. Tab. 1, in der die Spektraldaten von **II** und **III** denen des vollständig konjugierten **I** gegenübergestellt sind, zeigt, daß **III** über 220 $\text{m}\mu$ nur die wenig intensive Vorbande des aromatischen Kerns aufweist.

Tabelle 1. UV-Daten von **I**, **II** und **III** (gelöst in Dioxan)

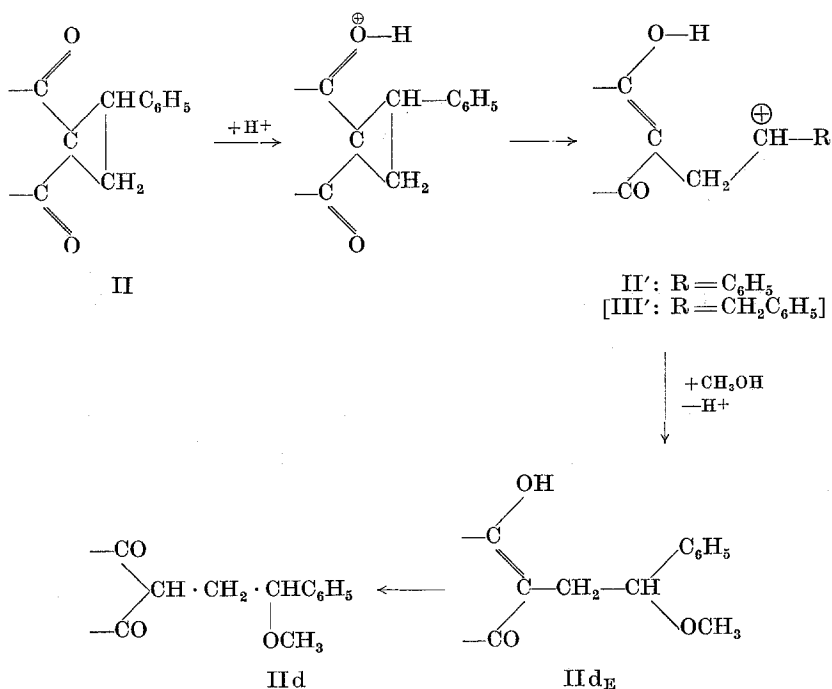
	Hauptbande		Vorbande	
	λ_{max}	$\log \epsilon_{\text{max}}$	λ_{max}	$\log \epsilon_{\text{max}}$
I	314,5 $\text{m}\mu$	4,23	überdeckt	
II	230 $\text{m}\mu$	4,05	(265) $\text{m}\mu$	2,7
III	< 220 $\text{m}\mu$	—	259 $\text{m}\mu$	2,27

Auf den großen Unterschied zwischen **II** und **III** bei der Geschwindigkeit der Hydrogenolyse des Cyclopropanrings wurde bereits eingegangen (vgl. Abb. 1). In der gleichen Richtung liegt der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen in bezug auf die Methanolyse des kleinen Rings mittels Methanol oder Methanol—Schwefelsäure. So kann man die beiden Acylale, allerdings unter Zerstörung von **II**, trennen, indem man ihr Gemisch ca. 1 Stde. in Methanol kocht. Beim Abkühlen fällt nur mehr

III aus, das aus II gebildete Acylal II d ist in Methanol gut löslich. Weiters wird beim Behandeln von III mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ nur der Acylal-, nicht aber der Cyclopropanring gespalten, es bildet sich der Dimethylester von III a.

Die Methanolyse des Cyclopropanringes dürfte säurekatalysiert sein. Nach dem primären elektrophilen Angriff eines Protons am Oxosauerstoff von II geht dieses über seine dadurch entstandene korrespondierende Säure in das Carbeniumion II' über. II' liefert dann nach Addition von CH_3OH und Eliminierung von H^+ über die Enolform II d_E schließlich II d. Dieser Mechanismus macht den Unterschied zwischen II und III in der Reaktivität des Cyclopropanringes verständlich. Während die positive Ladung am Carbenium-C von II' durch die benachbarte Phenylgruppe gut stabilisiert werden kann, wäre dies bei einer Aufspaltung des Dreirings von III im hypothetischen Teilchen III' nicht der Fall.

Auch die thermischen Decarboxylierungen der Dicarbonsäuren II a und III a nehmen einen etwas verschiedenen Verlauf. Während aus II a hauptsächlich γ -Phenyl- γ -butyrolacton entsteht, liefert III a neben einer nicht näher untersuchten Lactonfraktion ein Gemisch aus offenbar mehreren



Säuren, von denen nur Cinnamyl-Essigsäure isoliert und identifiziert wurde. Erhitzen von III a mit $\text{Cu}/\text{Chinolin}$ ergab als saure Fraktion reine Cinnamyl-essigsäure neben einem Lacton $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Bei beiden Decarboxylierungsmethoden für III a entstanden auch größere Mengen nicht destillables Harz.

Verschiedenes

Es sei noch erwähnt, daß im Zuge dieser Arbeiten versucht wurde, die inzwischen bereits beschriebene 3-Phenylcyclobutan-1,1-dicarbonsäure¹³ aus 2-Phenyl-1,3-dibrompropan und Malonsäurediäthylester in Gegenwart von 2 Äquivalenten NaOC₂H₅ zu erhalten. Trotz verschiedener Variationen der Reaktionsbedingungen wurde dabei als Hauptprodukt immer nur der (2-Phenylallyl)-malonsäure-diäthylester gebildet. Verseifung lieferte daraus die entsprechende freie Säure, Umesterung deren Dimethylester.

Weiters sei noch mitgeteilt, daß bei einigen zu Vergleichszwecken durchgeführten Versuchen einer 1,3-dipolaren Addition von CH₂N₂ an Benzylidenmalonsäure-dimethylester zwei Produkte entstanden: das unter Abspaltung eines Carbomethoxy-Restes gebildete 3-Carbomethoxy-4-phenyl- Δ^2 -pyrazolin¹⁴ und das gewünschte 3,3-Di-carbomethoxy-4-phenyl- Δ^1 -pyrazolin.

Experimenteller Teil

Allgemeines

Bei der Aufarbeitung von Reaktionsgemischen erhaltene Lösungen der Produkte in mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmitteln (meist Äther) wurden immer vor dem Eindampfen mit NaCl getrocknet. Das Abdampfen von organischen Lösungsmitteln im Vak. erfolgte meist auf einem Rotationsverdampfer.

Bei Destillationen im Kugelrohr werden die angewandten Bedingungen in der Form (Temp. [°C]/Druck[Torr]) angegeben; die Temperatur ist jene des verwendeten Luftbads. Bei Destillationen im Fraktionierkolben erfolgt die Angabe in der Form Sdp._{Torr} = °C, hier entspricht die Temp. der Dampftemperatur.

Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztisch-Mikroskop bestimmt.

Katalytische Hydrierungen erfolgten durchwegs bei Raumtemp. und Normaldruck.

Analysen: Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden von den Herren Dr. J. Zak und H. Bieler, beide Univ. Wien, ausgeführt. Methoxylbestimmungen erfolgten in einer Mikroapparatur nach Zeisel. Eine Sauerstoff-Bestimmung wurde von Hrn. A. Bernhardt, Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Mülheim (Ruhr) durchgeführt.

Für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren danken wir Hrn. Dr. W. Kaltenecker, Univ. Wien.

Darstellung und Reaktionen von II

Cyclisches Isopropylidenacylal der 2-Phenylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure (II)

Eine methanol. Lösung von I wurde auf -70° gekühlt und mit einer gleichfalls vorgekühlten äther. CH₂N₂-Lösung in wenigen großen Portionen

¹³ C. Beard und A. Burger, J. Org. Chem. **27**, 1647 (1962).

¹⁴ J. Nickl, Chem. Ber. **91**, 553 (1958).

bis zum Ende der heftigen N_2 -Entwicklung versetzt. Im Verlaufe der Reaktion löste sich das beim Abkühlen zuerst ausgefallene I, gegen Ende beginnt das Produkt II auszufallen. Nach Einengen bei möglichst tiefer Temp. im Vak., Stehen bei -70° und Absaugen wurden weiße Krist. vom Schmp. ca. 120 — 132° erhalten, die dann mit Diisopropyläther (Ip_2O) ausgekocht und schließlich aus Isopropylalkohol oder Ip_2O umkrist. wurden. Auch aus Methanol kann II umkristallisiert werden, doch ist längeres Erhitzen zu vermeiden. Reines II zeigt den Schmp. 134 — 136° , die Rohausb. lagen bei verschiedenen Ansätzen zwischen 30 und 40% d. Th., die Reinausb. bei 25—30%.

II ($C_{14}H_{14}O_4$). Ber. C 68,28, H 5,73. Gef. C 68,33, H 5,69.

Aus der Mutterlauge des rohen II kann III isoliert werden. (Vgl. 5.)

II ist sublimierbar und nicht sauer. 0,1*n*-NaOH in Dioxan/Wasser führt bei Raumtemp. unter allmählichem Verbrauch von 2 Äquiv. NaOH/Mol II zum Dinatriumsalz von II a. Beim Behandeln von II in Methanol/Äther mit äther. CH_2N_2 -Lösung trat keine sichtbare Reaktion auf. Das nach 5 min. Stehen bei Raumtemp. zurückgewonnene Material wies unveränderten Schmp. auf.

Das IR-Spektrum von II zeigt eine Doppelbande bei 1774 und 1751 (ω -C=O), weiters Banden bei 1322, 1293 und 970, eine Bandengruppe bei 1200 und schließlich eine Bande bei 697 cm^{-1} (monosubstituierter Phenylrest).

2-Phenylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure (II a) und ihr Dimethylester

0,40 g II wurden mit einem Gemisch aus 10 ml Äthanol und 10 ml 0,1*n* wäbr. NaOH unter Rückfluß gekocht. Als ein weißer Niederschlag auszufallen begann, wurde mit Wasser verdünnt. Nach 1 Stde. wurde filtriert, eingengt und angesäuert, der flockige Niederschlag abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. 0,25 g (66% d. Th.) II a, nach Umkrist. aus Äther/Petroläther Schmp. 101 — 103° .

$C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66,65, H 6,02. Gef. C 66,66, H 6,38.

0,6 g II a gaben nach Reaktion mit überschüss. CH_2N_2 und Kugelrohrdest. bei 105 — $115^\circ/0,6$ Torr 0,55 g (ca. 80% d. Th.) 2-Phenylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester als farbloses Öl.

Der Dimethylester kann durch alkalische Verseifung wieder in die Dicarbonsäure II a übergeführt werden.

(2-Phenyl-2-methoxy-äthyl)-malonsäuredimethylester (II e)

1 g II gab nach 3 Stdn. Kochen mit 15proz. H_2SO_4 in Methanol, Verdünnen mit Wasser, Ausäthern und Dest. im Kugelrohr bei ca. $70^\circ/0,01$ Torr oder 110 — $130^\circ/0,5$ Torr 0,85 g II e als farbloses Öl, $n_D^{25} = 1,4920$.

$C_{14}H_{18}O_5$. Ber. C 63,14, H 6,81, OCH_3 34,96.

Gef. C 62,99, H 6,83, OCH_3 33,95.

(2-Phenyl-2-methoxy-äthyl)-malonsäure

0,255 g II e wurden mit NaOH in Äthanol verseift und lieferten 0,19 g (84% d. Th.) (β -Phenyl- β -methoxy-äthyl)-malonsäure, Schmp. 148° (Zers.).

$C_{12}H_{14}O_5$. Ber. C 60,50, H 5,92, OCH_3 13,0, Äquiv.-Gew. 119.

Gef. C 60,74, H 6,12, OCH_3 12,6, Äquiv.-Gew. 120.

Isopropyliden-(2-methoxy-2-phenyl-äthyl)-malonat (II d)

1 g II wurden in absol. Methanol in der Hitze gelöst, weitere 15 Min. erwärmt und dann über Nacht stehen gelassen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben leicht klebrige, weiche weiße Nadeln zurück, die nach Umkrist. aus Äther/Petroläther den Schmp. 69—72° zeigten.

II d (C₁₅H₁₈O₅). Ber. C 64,73, H 6,52, OCH₃ 11,15, Äquiv.-Gew. 278.
Gef. C 64,83, H 6,66, OCH₃ 11,20, Äquiv.-Gew. 275.

Beim Stehenlassen einer Suspension von 15 mg II in wenig absol. Methanol trat keine sichtbare Reaktion auf, Zugabe von 1 Tr. Eisessig und 1 Tr. Wasser führte aber zur Auflösung des — in kaltem Methanol schwer löslichen — II unter Ausbildung von II d. II d ist in Methanol sehr gut löslich.

Isopropyliden-(2-phenyläthyl)-malonat (II b)

0,53 g II wurden in Eisessig mit 10proz. Pd-C als Katalysator unter rascher Aufnahme von 1 Mol H₂/Mol II (ca. 30 Min.) hydriert. Der nach Abdest. des Eisessigs bei 40° im Vak. erhaltene Rückstand (0,52 g = 97% d. Th.) war kristallin und schmolz nach Umkrist. aus Methanol bei 113 bis 114° (II b).

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 67,73, H 6,50, Äquiv.-Gew. 248.
Gef. C 67,90, H 6,56, Äquiv.-Gew. 246.

Die Äquiv.-Gew.-Bestimmung erfolgte in Methanol/Wasser. Es konnten von 63 mg eingesetztem II b 52,7 mg = 84% d. Th. vom Schmp. 112—113° zurückgewonnen werden*.

2-Phenyläthyl-malonsäure (II c)

Alle auf den nachstehend beschriebenen Wegen erhaltenen Präparate von II c wurden durch thermische Decarboxylierung in γ -Phenylbuttersäure übergeführt und diese durch Misch-Schmp. identifiziert.

a) Aus II b durch Spaltung des Acylalrings:

0,2 g II b wurden mit 5 ml HBr/Eisessig 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausäthern wurde II c, Schmp. 130° (Zers.) erhalten.

b) Aus II a durch Hydrierung:

0,34 g II a nahmen in Eisessig mit 10proz. Pd—C als Katalysator innerhalb einer Stde. 0,98 Mol H₂/Mol II a auf und gaben 0,33 g II c mit Schmp. 130 bis 132° (Zers.).

c) Aus II e durch hydrogenolytische Benzylätherspaltung und Verseifung:

Beim Versuch, 0,57 g II e mit 10proz. Pd—C als Katalysator in Eisessig zu hydrieren, trat keine H₂-Aufnahme ein. Daher wurden 2 ml 60proz. HClO₄ zugesetzt, worauf die Hydrierung in Gang kam. Nach 2 Stdn. waren 45% der insgesamt in 21 Stdn. aufgenommenen Gesamtmenge von 1,1 Mol H₂/Mol II e verbraucht. Aus der Hydrierungslösung konnte durch Verdünnen mit Wasser und Ausäthern 2-Phenyläthyl-malonsäuredimethylester (OCH₃ ber. 26,2, gef. 23,6%) als Öl isoliert werden, das al-

* Vgl. die nähere Beschreibung der Arbeitsweise in ³.

kalisch zu II c (Zers. 110—125°) verseift wurde. Das erhaltene II c wurde ohne weitere Reinigung decarboxyliert, die entstandene γ -Phenylbuttersäure aus Wasser und dann aus Petroläther umgelöst.

d) Aus II d durch hydrogenolytische Benzylätherspaltung unter gleichzeitiger Verseifung des Acylalrings:

0,502 g II d nahmen bei der Hydrierung in Eisessig mit 10proz. Pd—C als Katalysator erst nach Zusatz von 1 ml 60proz. HClO₄ Wasserstoff auf. Nach 2 Stdn. waren 50% der insgesamt innerhalb 20 Stdn. aufgenommenen 1,1 Mol H₂/Mol II d verbraucht. Verdünnen mit Wasser, Ausäthern und Eindampfen lieferte 0,32 g (85% d. Th.) II c.

γ -Phenyl- γ -butyrolacton

0,5 g II a wurden 30 Min. auf 140° erhitzt, zuletzt noch einige Min. auf 150°. Nach beendeter Gasentwicklung wurde im Kugelrohr bei 110—115°/0,5 Torr destilliert und 0,32 g Öl als Destillat erhalten. Dieses Öl enthielt, wie durch Titration festgestellt wurde, weniger als 10% Carbonsäure, die nicht weiter identifiziert wurde, neben überwiegend Lacton. Das Produkt begann nach mehrwöchiger Aufbewahrung bei 5° zu kristallisieren. Durch Abpressen auf Filterpapier wurde γ -Phenyl- γ -butyrolacton (Schmp. 32—35°, Misch-Schmp.) gewonnen.

Darstellung und Reaktionen von III

Isopropylidenacetylal der 2-Benzylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure (III)

10 g I wurden unter Erwärmen in 120 ml Methanol gelöst. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit CH₂N₂ in Äther bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Stürmische N₂-Entwicklung. Dann engte man im Vak. ein, filtrierte, dampfte völlig ein und nahm den Rückstand in Äther auf. Die äther. Lösung wurde 3mal mit kalter 1*n*-NaOH ausgezogen, dann 2mal mit Wasser gewaschen und eingedampft. Der Rückstand (rohes III, 9 g = 80% d. Th.) lieferte nach Umlösen aus Ip₂O 5,2 g (55% d. Th.) III mit Schmp. 86°.

C₁₅H₁₆O₄. Ber. C 69,21, H 6,20, O 24,59.

Gef. C 69,29, H 6,26, O 24,27.

III enthält weder OCH₃ noch N. Arbeitet man bei der Umsetzung von I mit CH₂N₂ unter Eiskühlung, so kann man aus den Mutterlaugen etwas II isolieren.

Das IR-Spektrum von III zeigt die Doppelbande bei 1748 und 1771 (ω -C=O), starke Banden bei 1302 und 1204, eine Bande bei 1039 und schließlich zwei Banden bei 701 und 747 cm⁻¹ (monosubstituierter Phenylrest).

2-Benzylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure (III a)

a) Durch Verseifung von III:

0,5 g III wurden in einem Gemisch aus 10 ml Äthanol und 10 ml 1*n*-wäbr. NaOH mehrere Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es wurden 2 Äquiv. NaOH/Mol III verbraucht. Nach Einengen der Lösung im Vak. und Ansäuern mit verd. HCl unter Eiskühlung schied sich ein langsam erstarrendes Öl ab. Nach Stehen über Nacht wurde abgesaugt und so 0,35 g = 83% d. Th. rohes III a erhalten. Dieses Produkt schmolz bei 45—50° teilweise,

wobei es zu einer Kristallumwandlung kam; die neugebildeten Kristalle schmolzen bei 117—123°. Aus Äther/Petroläther wurde eine weitere Modifikation erhalten; ein 2mal aus diesem Lösungsmittelgemisch umgefälltes Material zeigte den Schmp. 153—154°.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. C 65,44, H 5,49. Gef. C 65,76, H 5,50.

Bei einer potentiometrischen Titration in Methanol/Wasser traten die erwarteten zwei Potentialsprünge auf. Äquiv.-Gew. ber. 110, gef. 108,5.

b) Vergleichssynthese aus Cinnamylmalonsäure-diäthylester.

1 g (4 mMol) Benzoylperoxyd wurden in der Wärme in 160 ml Hexan gelöst und 5,2 g (20 mMol) Cinnamylmalonsäure-diäthylester zugesetzt. In die erkaltete Lösung wurde HBr-Gas eingeleitet; nach 1 Stde. schied sich ein gelbes Öl ab, nach 2,5 Stdn. war keine weitere HBr-Aufnahme mehr feststellbar. Durch die Reaktionsmischung wurde dann einige Zeit N_2 durchgeblasen, dann im Vak. eingedampft und der Rückstand in Äther/Benzol und Eiswasser aufgenommen, die organische Phase dann mit $NaHCO_3$ - und schließlich mit $FeSO_4$ -Lösung gewaschen. Das nach Eindampfen zurückgebliebene rohe Bromid IX, gelöst in 2 ml absol. Tetrahydrofuran (THF), wurde ohne Reinigung zu einer Suspension von 0,34 g NaH (50% in Öl) in 20 ml absol. THF unter Kühlen und Rühren bei 0° in N_2 -Atmosphäre zugetropf. Das nach Stehen über Nacht durch Eindampfen, Aufnehmen in Eiswasser und Ausäthern isolierte Produkt wurde mit 40 mMol KOH in 50proz. Äthanol verseift. Eindampfen, Aufnehmen in Wasser, Waschen der wäßrigen Lösung mit Äther und Ansäuern mit verd. HCl führte nach Stehenlassen bei 5° schließlich zu III a. Aus H_2O 2,3 g = 52% d. Th., Schmp. 151°.

Spaltung der rac. 2-Benzyl-cyclopropan-1,1-dicarbonsäure (III a) mittels Brucin

16,5 g (75 mMol) III a wurden in 30 ml EtOH in der Hitze gelöst und mit 14,8 g (37,5 mMol) Brucin, gelöst in möglichst wenig heißem Äthanol, umgesetzt. Das beim Abkühlen ausgefallene saure Brucinsalz (Salz I, 18,5 g = 80% d. Th.) wurde aus Äthanol bis zur Drehungskonstanz umkristallisiert und so Salz II, Salz III . . . Salz IX erhalten. Nachstehende Tab. enthält die Mengen und die spezif. Drehungen der einzelnen Fraktionen (in $CHCl_3$).

Salz	Menge, g	$[\alpha]_{589}^{20}$	$[\alpha]_{546}^{20}$	$[\alpha]_{436}^{20}$
I	18,5	+ 1,9 ± 0,3		
II	12,2	+ 3,4 ± 0,3	+ 2,96	— 11,35
III	8,6	+ 5,8 ± 0,3	+ 4,86	— 7,95
IV	8,15	+ 6,5 ± 0,3		
V	6,85	+ 8,4 ± 0,3	+ 7,72	— 2,495
VI	6,3	+ 8,6 ± 0,3		
VII	5,75	+ 9,6 ± 0,3		
VIII	4,95	+ 9,3 ± 0,3		
IX	3,65	+ 9,6 ± 0,3		

Die Messung bei der Na(D)-Linie (589 m μ) wurde visuell durchgeführt, die dabei auftretenden Streuungen sind in der Tab. mit $\pm 0,3^\circ$ berücksichtigt. Die Messungen bei den anderen Wellenlängen erfolgten mit einem lichtelektrischen Polarimeter.

Aus Salz IX wurde durch Zersetzen mit verd. HCl unter sorgfältiger Entfernung des Brucins die freie Säure isoliert. Sie schmolz bei 130—134° fast durch, erstarrte dann wieder und schmolz endgültig bei 140—148°. In CHCl₃ $[\alpha]_D = +39,5^\circ$. Nach Umkristallisieren aus Äther/Petroläther Schmp. 130—133°, dann weitgehendes Wiedererstarren und schließlich Schmp. 140—145°. $[\alpha]_D^{20^\circ} +40,25, +39,6$ (in CHCl₃).

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 65,44, H 5,49, Äquiv.-Gew. 110.
Gef. C 65,53, H 5,63, Äquiv.-Gew. 113.

Aus der Mutterlauge von Salz I wurde ebenfalls die freie Dicarbonsäure isoliert. Sie war erwartungsgemäß linksdrehend, es wurde aber nicht versucht, sie bis zur Drehungskonstanz zu reinigen.

Decarboxylierung von III a

a) Thermisch:

Destillation des durch Erhitzen von 0,3 g III a bis zum Aufhören der Gasentwicklung (15 Min., 200°) erhaltenen Rückstandes im Kugelrohr bei 190—210°/12 Torr lieferte 0,15 g farbloses Öl, das bald teilweise erstarrte. Die sauren und lactonischen Anteile wurden durch Ausschütteln der äther. Lösung des Produkts mit gesätt. NaHCO₃-Lösung getrennt. Aus der wäßrigen Phase konnten nach Ansäuern 0,08 g klebrige Säure isoliert werden, aus der durch Umlösen aus Äther/Petroläther etwas Cinnamylelessigsäure, Schmp. 87 bis 90° (Misch-Schmp.) gewonnen wurde. Eindampfen der äther. Phase lieferte 0,033 g nicht weiter untersuchtes Lacton.

b) Mittels Cu/Chinolin:

0,3 g III a wurden in einer Mischung aus 4,6 g Chinolin und 0,35 g Naturkupfer C 30 Min. auf 200° und dann einige Min. auf 210° erhitzt. Nach Abtrennung der Base und des Cu wurden mittels NaHCO₃-Lösung, wie vorher beschrieben, die sauren Anteile abgetrennt. Ansäuern lieferte fast reine Cinnamylelessigsäure (Schmp. 88—90°, 0,05 g), nach Umlösen aus Petroläther Schmp. 90—91°, Äquiv.-Gew. ber. 176, gef. 175, (Misch-Schmp.). Kugelrohrdest. der neutralen Fraktion gab neben braunem, harzigem Destillations-Rückstand 0,04 g Lacton bei 100—120°/0,01 Torr, Verseifungs-Äquiv. gef. 185, ber. für ein Lacton C₁₁H₁₂O₂ 176.

2-Benzylcyclopropan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (III b)

a) Aus III a mit CH₂N₂:

0,5 g III a gaben mit CH₂N₂ nach Dest. im Kugelrohr bei 75—80°/0,01 Torr 0,46 g III b als farbloses Öl.

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 67,73, H 6,50, OCH₃ 25,0.
Gef. C 67,66, H 6,67, OCH₃ 25,1.

b) Aus III mit H₂SO₄/Methanol:

Durch 3stdg. Erhitzen von 1 g III mit 15 ml 10proz. H₂SO₄ in Methanol wurden nach Kugelrohrdest. bei 70—90°/0,01 Torr 0,72 g (76% d. Th.) III b, OCH₃ gef. 25,3%, erhalten. Bei einem größeren Ansatz wurde das Produkt im Widmer-Kölbehen fraktioniert: Sdp_{0,1} = 120°, $n_D^{26} = 1,5117$. Die IR-Spektren der nach a) und b) erhaltenen Produkte waren identisch. Verseifung von III b mittels Alkali lieferte wieder III a (Misch-Schmp.)

Hydrogenolyse von III a

0,35 g III a nahmen bei der Hydrierung mit Pd-Mohr als Katalysator in Äthanol innerhalb 20 Stdn. 1,01 Mol H₂/Mol III a auf, wobei 3-Phenylpropyl-malonsäure, Schmp. 90—93°, entstand, die bei 150° zu δ -Phenylvaleriansäure (0,25 g, Schmp. 58—59° nach Umlösen aus Petroläther, Misch-Schmp.) decarboxyliert wurde.

Hydrogenolyse von VII

Es wurde wie bei III a verfahren und in ca. 80proz. Ausb. 3-Phenylpropylmalonsäure erhalten, s. auch theor. Teil.

Hydrogenolyseversuche an III und III b

Beide Verbindungen zeigten bei Verwendung des weniger aktiven Katalysators (10proz. Pd—C) sowohl in Methanol als auch in Eisessig keine Wasserstoff-Aufnahme.

 β -Benzoyläthyl-malonsäurediäthylester (VIII b)

5,7 g rohes VIII^s reagierten in wäßrig-alkohol. Lösung mit feuchtem Silberoxyd (aus 2,6 g AgNO₃) bei ca. 50° innerhalb von 3 Stdn. zu einem halogenfreien Produkt. Der nach Filtration und Eindampfen im Vak. erhaltene Rückstand wurde 2mal im Vak. mit Benzol azeotrop entwässert, dann in einem Gemisch aus 250 ml absol. Benzol und 150 ml absol. Aceton aufgenommen und nach Zugabe von 4,5 g Aluminium-isopropylat 9 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Eindampfen wurde dann in Benzol/Äther aufgenommen, die Lösung 2mal mit 30proz. Schwefelsäure und schließlich mit viel Wasser gewaschen. Vom Eindampfrückstand wurde im Kugelrohr bei 60°/12 Torr das gebildete Mesityloxyd abdestilliert, dann der Rückstand einer *Girard*-Trennung unterworfen: 0,5 g Rohprodukt wurden in 9 ml Äthanol und 1 ml Eisessig gelöst und nach Versetzen mit *Girard* P-Reagens 40 Min. am Wasserbad erwärmt. Nach dem Auskühlen wurden 80 ml Wasser, das 0,55 g NaOH enthielt, zugesetzt und die resultierende Lösung zur Entfernung nichtketonischer Bestandteile 5mal mit Äther gewaschen. Die wäßrige Phase ließen wir dann nach Versetzen mit 1 ml konz. H₂SO₄ einige Stdn. stehen, extrahierten dann mit Äther und behandelten den Äther-Rückstand mit *Brady*-Reagens. Der erhaltene Niederschlag wurde dünnschicht-chromatographisch gereinigt (Laufmittel Benzol—Essigester 20:1). Nach Reinigen mit Methanol erhielt man das Dinitrophenylhydrazon von VIII b, Schmp. 125,5—129° (Misch-Schmp.).

Verschiedenes

(2-Phenylallyl)-malonsäurediäthylester

Ein Gemisch aus 16 g 1,3-Dibrom-2-phenylpropan und 9,2 g Malonsäurediäthylester wurde bei ca. 60°C zu einer Lösung von 2,64 g Na in 46 ml absol. Äthanol getropft. Nach 2 Stdn. Erhitzen am Rückfluß wurde eingeeengt, Wasser zugesetzt und ausgeäthert. Fraktionierte Destillation lieferte 10 g (2-Phenylallyl)-malonsäurediäthylester, $S_{D_{0,06}} = 104—107^\circ$, $n_D^{25} = 1,5041$.

C₁₆H₂₀O₄. Ber. OC₂H₅ 32,61. Gef. OC₂H₅ 32,14.

(2-Phenylallyl)-malonsäure

Nach Verseifen von (2-Phenylallyl)-malonsäurediäthylester mit überschüssiger wäßr.-alkohol. NaOH, Ansäuern der Reaktionslösung, Ausäthern und Eindampfen blieb ein teilweise kristallisierendes Produkt zurück, das nach Abpressen auf Ton bei 115—121° schmolz. Aus Äther/Petroläther weiße Kristalle, Schmp. 120—122°.

$C_{12}H_{12}O_4$. Äquiv.-Gew. ber. 112, gef. 110.

(2-Phenylallyl)-malonsäuredimethylester

a) Aus der Säure mittels CH_2N_2 : 0,30 g (2-Phenylallyl)-malonsäure gaben nach Kugelrohrdest. bei 90°/0,01 Torr 0,32 g Ester als farbloses Öl, $n_D^{26} = 1,5175$.

b) Durch Umesterung von 7 g Diäthylester mit 100 ml 5proz. H_2SO_4 in absol. Methanol. Kugelrohrdest. lieferte bei 110—120°/0,1 Torr 6,2 g (2-Phenylallyl)-malonsäuredimethylester, $n_D^{25} = 1,51235$.

$C_{14}H_{16}O_4$. Ber. C 67,73, H 6,50. Gef. C 68,04, H 6,47.

Die Struktur der Verbindung folgt vor allem aus ihrem NMR-Spektrum, das zwei im Gebiet der olefinischen H liegende Einprotonensignale bei $\tau = 4,56$ und $4,75$ aufweist [die Vergleichssubstanz 2-Phenylpropen liefert Signale bei $\tau = 4,72$ und $4,98^{15}$, die etwas geringere Abschirmung bei dem (2-Phenylallyl)-malonsäuredimethylester erklärt sich durch den Einfluß des $-CH(COOR)_2$ -Restes]. Auch das UV-Spektrum entspricht der angegebenen Konstitution: $\lambda_{max} = 238,6 m\mu$, $\log \epsilon_{max} = 3,81$, in Äthanol (Vergleich: 2-Phenylpropen: $\lambda_{max} 243 m\mu$, $\log \epsilon_{max} = 4,06$, in Äthanol¹⁶). Das NMR-Spektrum des auf Weg b) gewonnenen Materials spricht für eine ca. 20proz. Verunreinigung der Probe, vermutlich durch eine isomere, gesättigte Verbindung. Damit in Übereinstimmung ist auch das Resultat der nachstehend beschriebenen Hydrierung.

(2-Phenylpropyl)-malonsäuredimethylester

Hydrierung von 1 g (2-Phenylallyl)-malonsäuredimethylester [aus Weg b)] mit 10proz. Pd—C in Methanol führte nach 15 Min. zur Aufnahme von 0,82 Mol H_2 /Mol Ester, nach 1 Stde. 0,85 Mol. Durch Kugelrohrdest. bei 95 bis 110°/0,01 Torr wurden 0,8 g (2-Phenylpropyl)-malonsäuredimethylester als farbloses Öl erhalten.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67,18, H 7,25. Gef. C 67,39, H 7,42.

Alkalische Verseifung des Dimethylesters und thermische Decarboxylierung der entstandenen rohen Dicarbonsäure lieferte die als p-Bromphenacylester identifizierte (Misch-Schmp.) 4-Phenylvaleriansäure.

Einwirkung von CH_2N_2 auf Benzylidenmalonsäure-dimethylester

1,6 g Benzylidenmalonsäure-dimethylester wurden in methanol. Lösung mit überschüss. CH_2N_2 in Äther übergossen, wobei keine sichtbare Reaktion eintrat. Nach 2 Tagen Stehen wurde eingeeengt, von etwas flockig ausge-

¹⁵ L. M. Jackmann „Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Org. Chem.“, London 1959, S. 61 und 120.

¹⁶ C. G. Overberger und D. Tanner, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 371 (1955).

schiedenem Polymethylen abfiltriert und bei 50° im Vak. eingedampft. Der Rückstand von 1,7 g war teilweise kristallisiert. Durch Umlösen aus Methanol wurden daraus 0,6 g = 40% d. Th. 3-Carbomethoxy-4-phenyl-2-pyrazolin¹⁴ mit Schmp. 121—125° (Misch-Schmp.) erhalten. Aus der methanol. Mutterlauge fiel beim Stehenlassen bei 5° eine kleine Menge 3,3-Dicarbomethoxy-4-phenyl- Δ^1 -pyrazolin als weiße Kristalle vom Schmp. 110—113° aus.

$C_{13}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 10,68. Gef. N 10,78.

Bei einem anderen Ansatz wurde letztere Verbindung als Hauptmenge in 45proz. Ausb. isoliert.