

# ADDITIONEN AN DIE DREIFACHBINDUNG—XVI<sup>1</sup>

## BILDUNG UND REAKTIONEN DES TETRAMEREN ACETYLENDICARBONSÄUREMETHYLESTERS

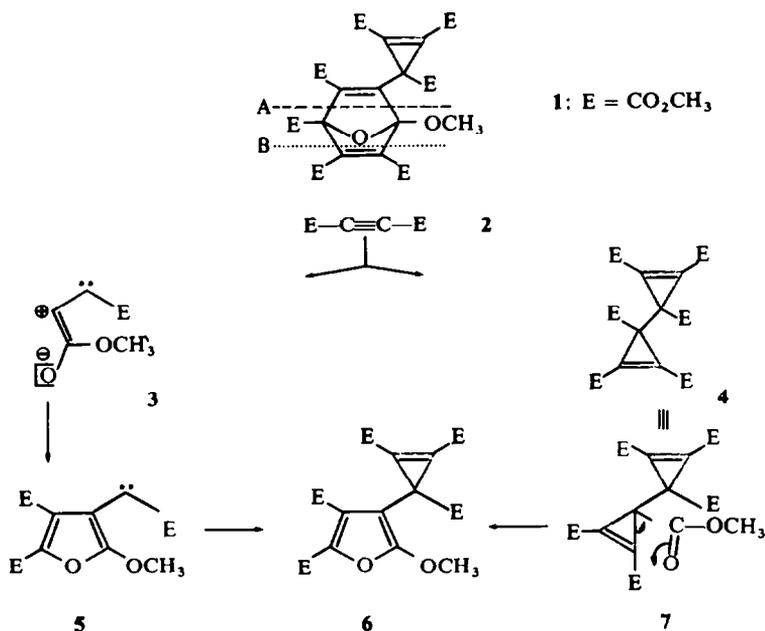
R. GERICKE und E. WINTERFELDT

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin†

(Received in Germany 23 February 1971; Received in the UK for publication 22 March 1971)

**Abstract**—Various transformations of the tetramer of methylacetylene-dicarboxylate **1** are reported. A furanocyclopropene is synthesized and shown to be an intermediate in the tetramerisation process.

DIE Verbindung **1** wurde von mehreren Arbeitskreisen als ein Tetrameres des Acetylendicarbonesters erkannt,<sup>2-4</sup> und die Struktur ist durch spektrale Daten und chemische Umwandlungen gesichert.

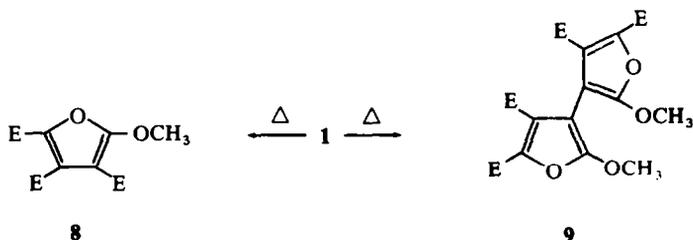


Als Zwischenprodukt bei der Bildung von **1** muss das Furanerivat **6** diskutiert werden, das bei einer 1,4-Addition **1** liefern kann.

Nicht zu entscheiden ist, ob **6** aus einer Carben-Dipol-Grenzform **3** oder der zunächst zwei Cyclopropenringe enthaltenden Struktur **7** hervorgeht. Weder **6** noch **7** gelang es bisher aus den Tetramerisierungsansätzen zu isolieren. Versuche, **6** durch eine thermische Retro-Diels-Alder-Reaktion in die Hand zu bekommen, misslingen.

\* Herrn Prof. Dr. F. Bohlmann zum fünfzigsten Geburtstag gewidmet.

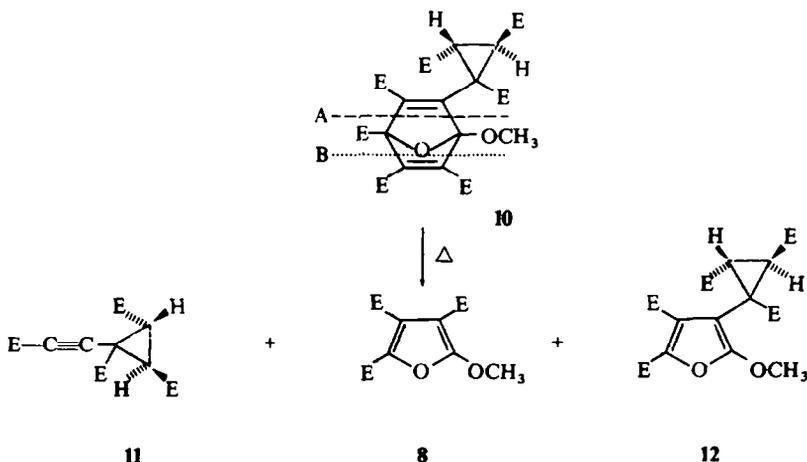
† Neue Anschrift: Organisch-Chemisches Institut T.U. Hannover, Schneiderberg 1B.



Erhitzen auf 180° bringt aus 1 als wichtige Spaltprodukte die Furanderivate 8 und 9 hervor. Das Hauptprodukt 8 bildet sich offenbar durch Retro-Reaktion bei A, während die Spaltung bei B nur unter gleichzeitiger Cyclopropen-Furan-Umlagerung,<sup>5,6</sup> also unter Aufhebung der Cyclopropenstruktur ablaufen kann. Die gewünschte Spaltung bei B ist offenbar nur zu erreichen, wenn entweder die betroffene Gruppierung aktiviert oder der Cyclopropanring stabilisiert wird. Beide Wege wurden besprochen und lieferten die folgenden Resultate.

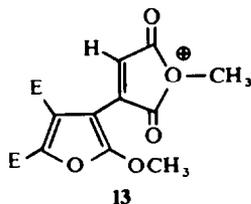
Verläuft die Tetramerisierung in Gegenwart von Fumarestern, so wird neben dem normalen Tetrameren 1 das Dihydroprodukt 10 isoliert, dessen Struktur durch die analytischen Daten klar belegt wird. Das Massenspektrum ergibt die Elementarzusammensetzung, im IR-Spektrum fehlt die Cyclopropenbande, die für 1 bei 1880/cm registriert wird, und ein im Kernresonanzspektrum bei 6·2–6·4  $\tau$  auftretendes Signal für zwei Protonen wird den Wasserstoffen am Cyclopropanring zugeordnet.

Eine weitere Bestätigung liefert die bei 220° ablaufende thermische Spaltung, die den bereits wohlbekannten Furantricarbonester 8 erzeugt und in diesem Falle ausserdem das dazu gehörende Propiolesterderivat 11, das sich durch eine intensive Bande bei 2250/cm zu erkennen gibt. (Spaltung bei A.)



In weitaus stärkerem Maße wird jedoch das aus der Spaltung bei B hervorgehende Cyclopropanderivat 12 isoliert. Diese Verbindung zeigt die beiden Cyclopropanprotonen bei 6·77 und 6·90  $\tau$  mit einer Kopplungskonstante von 7 Hz, wodurch die *trans*-Konfiguration bestätigt wird. Die wichtigsten Spitzen im Massenspektrum sind durch den wenig aufschlussreichen Verlust von Methanol (396 ME) sowie die

Abspaltung einer Estergruppe zu verstehen (369 ME). Bemerkenswert ist jedoch eine Spitze bei 325 ME, die dem Fragment 13 entspricht und über Abspaltung der Gruppierung  $\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$  gebildet wird.

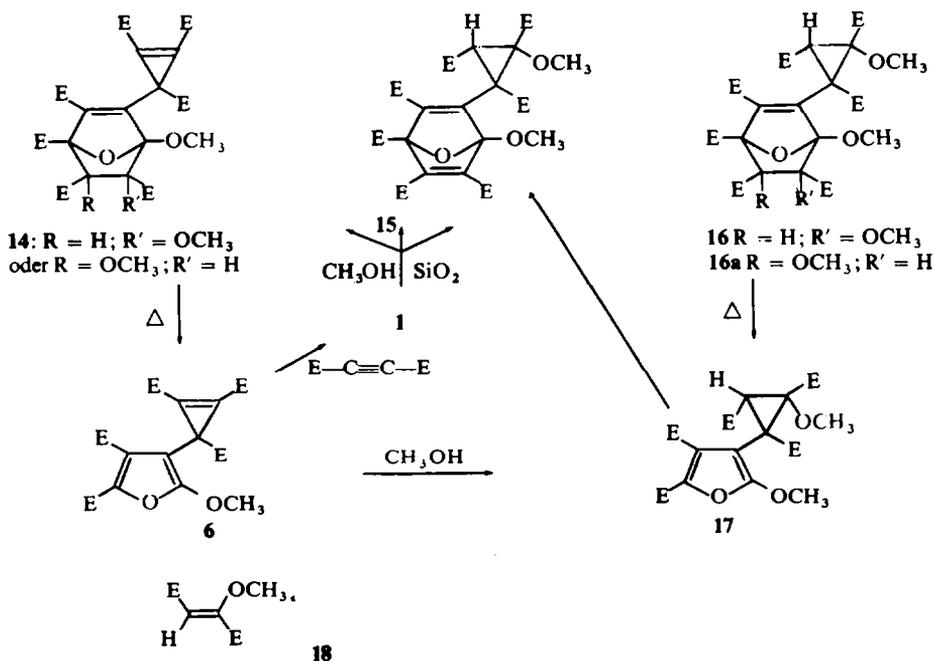


Der sehr stabilere Cyclopropanring gestattet es also, die Retro-Diels-Alder-Reaktion ohne begleitende Umlagerung durchzuführen.

Zu erwähnen ist noch, dass keine Produkte isoliert werden können, bei denen der Fumarester in einem anderen Stadium der Tetramerisierung eingebaut worden ist. Offenbar kann lediglich beim Carben-Abfang der Fumarester mit dem Acetylendicarbonester konkurrieren.

Die gleiche Beobachtung hatten wir vor einiger Zeit gemacht, als wir versuchten, Tolan in die Tetramerisierung einzuschleusen. Auch hier konnte nur ein Folgeprodukt des Carben-Abfangs strukturell gesichert werden.<sup>4</sup>

Die zweite Möglichkeit, eine Spaltung bei B auszulösen, konnten wir an einem Produkt der säurekatalysierten Methanol-Addition demonstrieren. Durch Rühren von 1 mit Kieselgel in Methanol gewann man insgesamt 4 Produkte. Die beiden 1:1-Addukte 14 und 15 erwiesen sich als die Hauptprodukte der Reaktionen. In untergeordnetem Maße wurden auch zwei 2:1-Addukte isoliert, denen wir aufgrund der spektralen Daten und der Produkte der Pyrolyse die Konstitutionen 16 und 16a zuweisen.



14: R = H; R' = OCH<sub>3</sub>  
oder R = OCH<sub>3</sub>; R' = H

16 R = H; R' = OCH<sub>3</sub>  
16a R = OCH<sub>3</sub>; R' = H

Die Struktur der Verbindung **14** geht vor allem aus der bei 1870/cm auftretenden Cyclopropenbande hervor sowie aus der Tatsache, dass die Pyrolyse, die jetzt bereits bei viel tieferer Temperatur einsetzt (115°), neben Methoxyfumarester **18** das Cyclopropenylfuran **6** erzeugt.

Bei diesem Methanoladdukt wird also ausschliesslich eine Möglichkeit zur Retro-Diels-Alder-Reaktion genutzt. **6** und **18** sind die einzigen Zersetzungsprodukte.

Eine ähnliche Beobachtung hatten auch bereits Kauer und Simmons gemacht, die das entsprechende Hydratisierungsprodukt bei 140 pyrolysierten und dabei neben Oxalessigester ein Dimeres von **6** isolierten. Diese Substanz wird auch als Nebenprodukt in geringer Ausbeute bei unserer Thermolyse isoliert und lässt sich aus **6** herleiten.

Das Cyclopropenylfuran lässt sich erwartungsgemäss mit Acetylendicarbonester in hoher Ausbeute in das Tetramere **1** überführen. Ein Kontrollversuch ohne Zusatz dieser Komponente zeigt, dass unter den Bedingungen nur äusserst wenig Tetramerisierungsprodukt entsteht. Versuche, die Diels-Alder-Reaktion von **6** auch mit anderen Dienophilen durchzuführen, bleiben erfolglos. Sowohl N-Phenyl-maleinimid als auch Äthyl-Vinyläther (Versuche einer inversen Diensynthese) geben kein Addukt, so dass in dieser Serie offenbar Acetylendicarbonester das beste Dienophil darstellt, obwohl es in der Aktivitätsreihe keineswegs an erster Stelle steht. Vor einer kritiklosen Übernahme der Aktivitätsreihe auf noch nicht untersuchte Systeme warnte kürzlich Sauer,<sup>7</sup> da sterische Faktoren bisweilen den rein elektronischen Substituenteneinfluss umkehren können.

Ein wichtiges Argument für die Struktur der 2:1-Addukte **16** und **16a** muss in den Tatsachen gesehen werden, dass ihre Pyrolyse neben Methoxyfumarester das Furan-derivat **17** liefert, das auch aus **6** durch Addition von Methanol an die Cyclopropen-Doppelbindung gewonnen werden kann.

Unter tiefgreifender Gerüstumwandlung des Oxanorbordien-Systems verläuft die basenkatalysierte Methanoladdition. Die zu erwartende Michaeladdition an die Cyclopropen-Doppelbindung läuft zwar ab (Verschwinden der Cyclopropen-Bande), doch bleibt die Reaktion hier (**15**) nicht stehen. Bei Verwendung einer katalytischen Menge Natriummethylat in Methanol wird als einzige Substanz in hoher Ausbeute das Addukt **21–21a** isoliert. Die UV-Daten, das massenspektroskopische Verhalten sowie die Folgereaktionen sind nur unter der Annahme einer Ringöffnung mit begleitender Allylumlagerung zu verstehen. Aus der Tatsache, dass eine langwellige, pH-abhängige UV-Absorption (314 m $\mu$ ) und eine positive Fe<sup>III</sup>-Reaktion beobachtet wird, wird auf ein konjugiertes, enolisiertes  $\beta$ -Dicarbonylsystem geschlossen. Man vermisst ausserdem die für das Oxanorbordien-System typischen Retro-Diels-Alder-Reaktionen. Wir verstehen die Bildung der Substanz über eine nucleophile Ringsprengung zu **19**, wie sie ähnlich von Kauer und Simmons<sup>2</sup> bei der protonenkatalysierten Methanoladdition beobachtet wird, können jedoch aus den Spektren-Daten **19** ganz sicher ausschliessen.

Durch Allylumlagerung zu **20** kann jedoch ein sehr labiles System erzeugt werden, das im Zuge einer Retro-Aldolkondensation die  $\beta$ -Dicarbonylstruktur **21a**  $\rightleftharpoons$  **21** hervorbringt.

Der wichtigste chemische Befund zur Absicherung der Struktur ist die unter Abspaltung von Kohlensäuredimethylester erfolgende Cyclisierung bei Einwirkung von Bortrifluorid-Ätherat. Das dabei sich bildende Phenol **22** bzw. der entsprechende



(KBr): Ester 1740, C—O—C 1210, 1170, 1145, 1115 cm; NMR (CDCl<sub>3</sub>): OCH<sub>3</sub> τ 6.09 (3); 6.11 (6); 6.12 (3); 6.21 (3); 6.25 (3); 6.33 (3); 6.40 (3);  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$  6.21–6.42 (2); Massenspektrum: 570 m/e (21%), 555 (37%), 539 (22%), 511 (100%), 481 (22%), 479 (15%), 465 (22%), 451 (22%), 437 (25%), 435 (22%), 407 (28%), 391 (19%). (C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>16</sub> (570.47) Ber: C, 50.57; H, 4.60. Gef: C, 50.11; H, 4.60%).

Zersetzung des Dihydrotetrameren 10. 974 mg 10 wurden portionsweise am Kugelrohr im Ölpumpenvakuum zersetzt, wobei die Luftbadtemperatur bis auf 220° anstieg. Die zum Teil abdestillierten Zersetzungsprodukte wurden mit dem Kolbenrückstand vereinigt und chromatographiert. Es erschienen folgende Stoffe (geordnet nach steigender Polarität):

- (1) Acetylendicarbonsäureester 104 mg (Ausbeute 43%),
- (2) die Acetylenverbindung 11 93 mg (18.2%),
- (3) der Furanriester 8 44.5 mg (9.6%),
- (4) das Cyclopropanylfuran 12 333 mg (45.5%),
- (5) Ausgangsmaterial 10 69 mg (7.1%).

Die Acetylenverbindung 11, Farbloses Öl. IR (CCl<sub>4</sub>): —C≡C— 2250, Ester 1760–1730, C—O—C 1225, 1150, 1030 cm. NMR (CDCl<sub>3</sub>): COOCH<sub>3</sub> τ 6.19 (6); 6.22 (3); 6.27 (3);  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$  6.81 (1) und 6.94 (1) J = 7.5 Hz. Massenspektrum: 298 m/e (9.3%), 267 (44%), 239 (100%). (C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> Ber: 298.0689. Gef: 298.0683).

Das Cyclopropanylfuran 12, Fp. 79°. UV (CH<sub>3</sub>OH): λ<sub>max</sub> (ε) 292 nm (9600). IR (KBr): Ester 1740–1710, Aromat 1625 und 1560, C—O—C 1200, 1155, 1060 cm. NMR (CDCl<sub>3</sub>): OCH<sub>3</sub> τ 5.83 (3); 6.16 (6); 6.29 (3); 6.37 (3); 6.41 (3);  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$  6.77 (1) und 6.90 (1) J = 7 Hz. Massenspektrum: 428 m/e → 3.96 (m\* 366.4); 369; 353; 341; 337; 325; 309; 281; 251. (C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub> (428.36) Ber: C, 50.51; H, 4.71. Gef: C, 51.08; H, 4.58%).

Die Methanoladdition an das Tetramere 1 durch Kieselgelkatalyse. 4 g Tetrameres 1 und 10 g grobes Kieselgel wurden in 40 ml Methanol ca. 1 Woche gerührt, bis das Ausgangsmaterial dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachweisbar war. Danach wurde das Kieselgel abzentrifugiert und verworfen, das Zentrifugat chromatographiert. Nach steigender Polarität geordnet erschienen die Methanoladdukte 14, 15, 16 und 16a. Da die Substanzen keine grossen Polaritätsunterschiede aufweisen, konnte keine quantitative Trennung erreicht werden. Die Ausbeuten verhielten sich etwa wie 4:4:1:1.

Das Methanoladdukt 15, Fp. 139° (Äther). IR (KBr): Ester 1740–1720, C—O—C 1200, 1140, 1100 cm. NMR (CDCl<sub>3</sub>): OCH<sub>3</sub> τ 6.12 (3); 6.14 (3); 6.17 (3); 6.19 (3); 6.22 (3); 6.25 (6); 6.28 (3); 6.89 (3);  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$  6.44 (1). Massenspektrum: 600 (8%), 569 (57%), 541 (40%), 537 (13%), 526 (57%), 509 (51%), 481 (40%), 465 (26%), 453 (11%), 437 (24%), 435 (10%), 407 (12%), 367 (11%), 328 (22%), 296 (39%), 272 (11%), 265 (10%), 253 (10%), 241 (22%), 133 (100%), 115 (15%), 111 (10%), 105 (43%). (C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>17</sub> (600.50) Ber: C, 50.01; H, 4.70. Gef: C, 50.00; H, 4.64%).

Das Methanoladdukt 14, Fp. 119–121° (Äther). IR (KBr): Cyclopropen 1870, Ester 1750–1710; 1330, 1290, 1265, 1240, 1210, 1190, 1160, 1130, 1080, 1050, 1015, 975, 950, 910, 740 cm. NMR (CDCl<sub>3</sub>): OCH<sub>3</sub> τ 6.10 (3); 6.12 (3); 6.15 (3); 6.28 (3); 6.30 (6); 6.36 (3); 6.40 (3); 6.47 (3);  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$  6.10–6.15 (1). (C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>17</sub> (600.50) Ber: C, 50.01; H, 4.70; Gef: C, 49.75; H, 4.94%).

Das Methanoladdukt 16a, Fp. 159–161° (Äther). IR (KBr): Ester 1740–1720; 1420, 1330, 1300, 1270, 1220, 1185, 1160, 1130, 1070, 1020, 980 cm. NMR (CDCl<sub>3</sub>): OCH<sub>3</sub> τ 6.15 (6); 6.17 (3); 6.23 (3); 6.27 (3); 6.28 (3); 6.35 (6); 6.14 (3); 6.71 (3);  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$  5.84 (1); 6.50 (1). (C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>18</sub> (632.55) Ber: C, 49.41; C, 5.10. Gef: C, 49.33; C, 5.16%).

Das Methanoladdukt 16, Fp. 140–141° (Äther). IR (KBr): Ester 1755–1720, 1425, 1270, 1190, 1120, 1045 cm. NMR (CDCl<sub>3</sub>): OCH<sub>3</sub> τ 6.15 (3); 6.17 (3); 6.19 (3); 6.24 (3); 6.31 (3); 6.36 (3); 6.39 (6); 6.41 (3); 6.60 (3);  $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$  6.00 (1); 6.28 (1). (C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>18</sub> (632.55) Ber: C, 49.41; H, 5.10. Gef: C, 49.60; H, 5.08%).

Die Zersetzung des Methanoladduktes **14**. 483 mg des Methanoladduktes **14** wurden 30 Min. am Kugelrohr unter Ölpumpenvakuum bei 115° zersetzt. Dabei destillierten 140 mg (=100%) des Methoxyfumarsäureesters **18** ab, der mit bekanntem Material identisch ist. Der Kolbenrückstand wurde chromatographiert, und es erschienen 132 mg (=38.5% Ausbeute) des Monomeren **6** und in polarerem Laufmittel 61 mg (15.8%) des entsprechenden Dimeren, welches ebenfalls mit bekanntem Material identisch ist.<sup>2</sup>

Das Cyclopropenylfuran **6**, Fp. 63–65° (Äther). UV (Äther)  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 293 nm (7870). IR (KBr): Cyclopropen 1855, Ester 1715; 1610, 1550, 1430, 1405, 1340, 1310, 1290 br., 1140, 1060, 980. NMR (CDCl<sub>3</sub>): OCH<sub>3</sub>  $\tau$  6.03 (3); 6.12 (6); 6.17 (3); 6.18 (3); 6.31 (3). Massenspektrum: 426 (100%), 395 (13%), 383 (M<sup>+</sup> —COCH<sub>3</sub>, m\* 344.4; (12%); 367 (83%), 355 (M<sup>+</sup> —CCOCH<sub>3</sub>, m\* 302.7; 95%), 339 (367 —CO, m\* 313.1; 48%), 311 (23%), 293 (22%), 265 (20%). (C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>12</sub> (426.32) Ber: C, 50.71; H, 4.26. Gef. C, 50.98; H, 4.28%).

Die Umsetzung des Trimeren **6** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester. (a) 84.6 mg **6** und 43.6 mg Acetylendicarbonsäuredimethylester wurden im zugeschmolzenen Rohr 2 Tage auf 85° erhitzt. Parallel dazu wurden (b) 39.4 mg reinen Acetylendicarbonsäureesters erhitzt. Durch Säulenchromatographie wurden aus Ansatz (a) 71.5 mg Tetrameres **1** und 15.7 mg Acetylendicarbonsäureester und aus Ansatz (b) 6 mg **1** und 22.3 mg Acetylendicarbonsäureester isoliert. In (a) war das Trimere **8** nicht mehr nachzuweisen.

Die Methanoladdition an **6** zu **17**. 63.6 mg Cyclopropenylfuran **8** und 1 ml CH<sub>3</sub>OH wurden im Bombenrohr 2 Stunden auf 110° erhitzt. Man beobachtete eine quantitative Umwandlung von **6** in das Methanoladdukt **17**, Fp. 157° (Äther), UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 295 nm (9500). IR (KBr): Ester 1750–1730; 1630, 1570, 1415, 1340, 1310, 1290, 1240, 1200, 1175, 1150, 1070, 1005 cm. NMR (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>): OCH<sub>3</sub>  $\tau$  5.91

(3); 6.22 (3); 6.24 (3); 6.25 (3); 6.30 (3); 6.39 (3); 6.77 (3); —C—H 7.25 (1). Massenspektrum: 458 (14%)

426 (100%) m\* 396.3; 399 (32%), 383 (41%), 367 (58%), 355 (33%), 339 (43.5%), 133 (95%). (C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>13</sub> (458.39) Ber: C, 49.69; H, 4.84. Gef. C, 49.75; H, 4.93.

Die Pyrolysen von **16** und **16a**. Sowohl **16** als auch **16a** wurden bei 160° am Kugelrohr im Ölpumpenvakuum quantitativ in die Komponenten **17** und **18** gespalten, wobei der Methoxyfumarsäureester abdestillierte.

Die Umsetzung von **17** mit Acetylendicarbonsäureester. 331 mg Cyclopropenylfuran **17** mit 113 mg Acetylendicarbonsäureester in 1 ml Benzol wurden im Bombenrohr verschlossen und 3 Tage auf 85° erhitzt. Danach wurde chromatographiert und die Ausgangsmaterialien Acetylendicarbonsäureester und 43 mg = 13% **17** isoliert sowie 298.5 mg = 69% Addukt **15**.

Das Methanoladdukt **21**  $\rightleftharpoons$  **21a**. In 50 ml Methanol wurde eine katalytische Menge Natrium (ca 10 mg) gelöst, danach 2.6 g Tetrameres **1** zugegeben und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand chromatographiert. Rohausbeute 1.583 g = 61%. Die Substanz wurde in wenig Methylenchlorid aufgenommen, und nach Zugabe von viel Äther kristallisierte das Methanoladdukt **21**  $\rightleftharpoons$  **21a** als Solvat mit 1 Mol CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aus, Fp. 110° und 168°. UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 314 (4750), Schulter 250 nm (3940). IR (KBr): OH 3450 (scharf), Ester 1750, C=O 1705, konj. Doppelbindungen 1600; 1665, 1445, 1335, 1285, 1200, 1170, 1105, 1050, 1010, 865, 740 cm. NMR (CDCl<sub>3</sub>): OCH<sub>3</sub>  $\tau$  6.12 (3); 6.13 (3); 6.22

(3); 6.24 (3); 6.25 (6); 6.27 (3); 6.29 (3); 6.37(3); 6.62 (3); —C—H 5.92 (1) und 7.63 (1); CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4.71 (2).

Massenspektrum: 632, 601, 600, 568, 541, 525, 513, 510, 509, 497, 481, 465, 453, 451, 450, 437, 423, 419, 407, 395, 391, 383, 379, 367, 363, 349, 339, 333, 321, 305, 293, 289, 273, 133, 105. (C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>18</sub> · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (717.48) Ber: C, 45.20; H, 4.78. Gef. C, 44.76; H, 4.85%).

Das Phenol **22**. 214 mg Methanoladdukt **21**  $\rightleftharpoons$  **21a** wurden in 15 ml Dioxan gelöst und mit 3 Tropfen BF<sub>3</sub>-Ätherat versetzt. Nach einstündigem Stehenlassen wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand chromatographiert. Isoliert wurden neben unumgesetztem polarem Ausgangsmaterial 110 mg (=68%) unpolares Phenol **22**, Fp. 151–153° (Äther). UV(CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 338 (7000), Schulter 252 nm (5320). IR (KBr): Ester 1740, 1675, 1440, 1395, 1340, 1280, 1200, 1170, 1105, 1075 cm. NMR (CDCl<sub>3</sub>):

OCH<sub>3</sub>  $\tau$  6.08–6.09 (9); 6.12 (3); 6.14 (3); 6.19 (3); 6.29 (3); 6.78 (3); OH— 1.12 (1); —C—H 7.08 (1).

Massenspektrum: 542, 511, 510, 479, 478, 451, 435, 423, 391, 368, 336, 133. (C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>15</sub> (542.46) Ber: C, 50.96; H, 4.84. Gef. C, 50.75; H, 5.03%).

Der Phenoläther **23**. Das Phenol **22** wurde in Äther gelöst und mit überschüssiger Diazomethanlösung versetzt. Nach Verschwinden des UV-Maximums bei 338 nm wurde aufgearbeitet. Das Lösungsmittel

wurde abgezogen, der Rückstand chromatographiert, und man erhielt in quantitativer Umsetzung den Phenoläther **23**, der dieselbe Polarität besitzt wie das Ausgangsmaterial, Fp. 122° (Äther). UV (CH<sub>3</sub>OH):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) 306 nm (4500). IR (KBr): Ester 1755–1725, 1450, 1390, 1320, 1225, 1200, 1170, 1105, 1080, 1035.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): OCH<sub>3</sub>  $\tau$  6.10–6.18 (21); 6.30 (3); 6.77 (3);  $\begin{array}{c} | \\ -C \\ | \end{array}$  -H 7.10 (1). Massenspektrum: 556. 524, 480, 465, 437, 382, 339, 133. (C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>15</sub>, (556.48) Ber: C, 51.84; H, 5.08. Gef: C, 51.85; H, 5.27%).

## LITERATUR

- <sup>1</sup> XV. Mitteil. G. Schmidt, H. U. Stracke und E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* **103**, 3196–3204 (1970)
- <sup>2</sup> J. C. Kauer und H. E. Simmons, *J. org. Chem.* **33**, 2720 (1968)
- <sup>3</sup> E. Le Goff und R. R. La Count, *Tetrahedron Letters* **1967**, 2333
- <sup>4</sup> E. Winterfeldt und G. Giesler, *Chem. Ber.* **101**, 4022 (1968)
- <sup>5</sup> R. Breslow, R. Winter und M. Battiste, *J. org. Chem.* **24**, 415 (1959)
- R. Breslow und D. Chipman, *Chem. and Ind.* (London) 1960, S. 1105
- <sup>6</sup> M. I. Komendantov, T. S. Smirnova und I. A. D. Yakonov, *Z. H. Organ. Khim.* **3** (10) 1967. S. 1903
- <sup>7</sup> J. Sauer, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967)