

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Verbindungen (3), (4), (9) und (10) (τ -Werte, 100 MHz, CDCl_3) [a, b]. Einzelheiten s. Text.

Verb.	H^{A}	H^{B}	äußere Protonen	Allyl-H	H^{C}	H^{D}	Innere Protonen	H^{E}	H^{B}
(3)	3.70 (+0.22)	3.97 (+0.24)	7.6–8.0 (+0.1)		1.33 (–1.21)	5.63 (–0.90)	—	—	—
(4)	3.67 (+0.21)	4.05 (+0.23)	7.6–8.0 (+0.1)		1.07 (–1.46)	4.64 (–1.58)	7.64 (–0.41)	8.88 (–0.28)	
(9)	3.17 (–0.20)	3.72 (+0.03)	7.5–7.9 (0.0)		2.18 (–0.43)	5.41 (–0.58)	8.44 [c]	9.27 (–0.05)	
(10)	3.59 (+0.28)	4.00 (+0.27)	7.6–8.0 (+0.1)		1.01 (–1.56)	4.63 (–1.60)	7.60 (–0.44)	8.80 (–0.29)	

[a] Außerdem zeigten alle Verbindungen ein Signal bei $\tau \approx 8.0$ –8.5 (aliphatische H).

[b] Die Zuordnungen von H^{B} und H^{C} wurden aufgrund von Kern-Overhauser-Versuchen und Fernkopplungen getroffen.

[c] Signal in der Modellverbindung (11) durch Signal der aliphatischen Protonen verdeckt.

des Sulfoxid-Sauerstoffs im *anti*-Isomeren (9) ist dafür nicht so geeignet, und das Molekül ist dementsprechend atrop. Die paratropie Natur der Sulfone (3) und (4) hätte dann die gleiche Ursache wie beim *syn*-Sulfoxid (10).

Eingegangen am 11. Februar 1974 [Z 996b]

[1] Ungesättigte makrocyclische Verbindungen, 108. Mitteilung. – 107. Mitteilung: *J. M. Brown u. F. Sondheimer*, Angew. Chem. 86, 346 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 5 (1974).

[2] Alle Verbindungen wurden durch Chromatographie an Kieselgel (Woelm, Aktivität II) isoliert, soweit nicht anders angegeben. $^1\text{H-NMR}$ -, UV-, IR- und Massenspektren aller neuen Verbindungen sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[3] Alle neuen Verbindungen zersetzen sich beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung.

[4] (4) wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Woelm, Aktivität III) isoliert.

[5] (8) wurde durch direkte Kristallisation isoliert, weil die Chromatographie an Kieselgel wenig Wirkung hatte und Aluminiumoxid eine Isomerisierung zum 2H-Thiopyran-Derivat verursachte.

[6] Die Verschiebungen der Signale der inneren Protonen H^{C} und H^{D} in (9) nach niedrigerem Feld beruhen wahrscheinlich auf lokalen Anisotropieeffekten [s. *H. A. Staab u. R. Bader*, Chem. Ber. 103, 1157 (1970); *P. J. Beeby u. F. Sondheimer*, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2128 (1972)] und sind nicht von Verschiebungen der Signale der äußeren Protonen nach höherem Feld begleitet.

[7] Wir danken Dr. *H. M. R. Hoffmann* für diesen Vorschlag.

Die Behandlung von 2-Brombenzoësäuren mit β -Ketoestern in Gegenwart von Natriumäthanolat und Kupferpulver oder Kupfer(II)-Salzen gab wechselnde, schwer reproduzierbare Ergebnisse^[1–3]. Es lagen immer mindestens drei Komponenten vor: die gewünschte Verbindung (1), die unveränderte 2-Brombenzoësäure sowie bis zu 25% 2-Äthoxybenzoësäure; die Trennung war mühsam, und die Ausbeuten an reinem (1) betrugen nur 15–45%.

Wir fanden jetzt, daß die direkte Arylierung von β -Ketoestern und β -Diketonen in ausgezeichneten Ausbeuten gelingt, wenn eine Mischung der Reagentien (5- bis 10-facher Überschuß der β -Dicarbonylverbindung) mit Natriumhydrid in Gegenwart von 6 Mol-% Kupfer(I)-bromid 0.5 bis 2 h auf 60 bis 80°C erhitzt wird. Unter diesen Bedingungen werden konkurrierende Nebenreaktionen ausgeschaltet, und die reinen Produkte (1) lassen sich leicht isolieren. Die Reaktionsmischung wird mit Wasser verdünnt und zur Entfernung der überschüssigen β -Dicarbonylverbindung mit Äther extrahiert; dann wird

Tabelle 1. Direkte Arylierung von β -Dicarbonylverbindungen mit 2-Brombenzoësäuren zu Verbindungen (1) und Hydrolyse von (1), $\text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$, zu Homophthalsäuren (2).

R	R^1	R^2	Ausb. [%]	
			(1)	(2) [a]
H	CH_3	CH_3	91	
H	CH_3	OC_2H_5	96	92
H	OC_2H_5	OC_2H_5	92	
H	C_6H_5	OC_2H_5	98	
4- CH_3	CH_3	CH_3	82	
4- CH_3	CH_3	OC_2H_5	99	88
4- CH_3	OC_2H_5	OC_2H_5	90	
4- NO_2	CH_3	CH_3	91	
4- NO_2	CH_3	OC_2H_5	98	90
4- NO_2	OC_2H_5	OC_2H_5	88	
5- CH_3O	CH_3	OC_2H_5	98	91
4,5-(CH_2O) ₂	OC_2H_5	OC_2H_5	92	
3,4,5-(CH_2O) ₃	CH_3	CH_3	84	
		OC_2H_5	84	

[a] Gesamtausbeute.

die wäßrige Phase mit Salzsäure angesäuert. Tabelle 1 enthält typische Beispiele.

Die Retro-Claisen-Kondensation der α -Acyl-homophthalsäurehalbester (1), $\text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$, verläuft aufgrund der intramolekularen Katalyse durch das Carboxylat-Ion außerordentlich leicht. In Lösungen von (1), $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{OC}_2\text{H}_5$, in 2 N Natronlauge sind sowohl Retro-Claisen-Spaltung der Acetylgruppe als auch Verseifung des Esters bei Raumtemperatur in 20 bis 30 min beendet. Die Homophthalsäuren (2) lassen sich beim Ansäuern in praktisch quantitativer Ausbeute gewinnen (Tabelle 1).

Eingegangen am 4. Februar 1974 [Z 998]

[1] *W. R. H. Hurlley*, J. Chem. Soc. 1929, 1870.

[2] *R. Adams u. B. R. Baker*, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2208 (1940), und dort zit. Lit.

[3] *D. E. Ames u. W. D. Dodds*, J. C. S. Perkin I 1972, 705.

Auf dem gleichen Weg lassen sich auch andere β -Dicarbonylverbindungen zu substituierten Benzoësäuren (1) umsetzen.

[*] Dr. A. Bruggink und Dr. A. McKillop
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
Norwich NOR 88C (England)