

Tabelle 1. <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Verbindungen (3), (4), (9) und (10) (τ-Werte, 100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) [a, b]. Einzelheiten s. Text.

Verb.	H <sup>A</sup>	äußere Protonen H <sup>B</sup>	Allyl-H	H <sup>C</sup>	Innere Protonen H <sup>D</sup>	H <sup>E</sup>	H <sup>F</sup>
(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 τ ≈ 8.0–8.5 (aliphatische H).

[b] Die Zuordnungen von H<sup>B</sup> und H<sup>C</sup> 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 paratrophe 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. <sup>1</sup>H-NMR-, UV-, IR- und Massenspektren aller neuen Verbindungen sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[3] Alle neuen Verbindungen zersetzten 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.

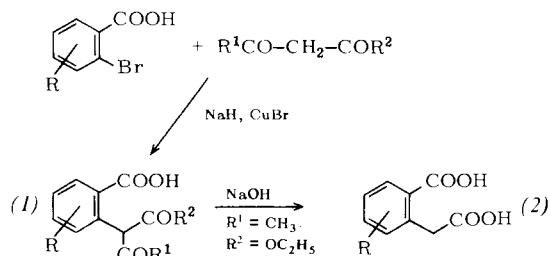
[6] Die Verschiebungen der Signale der inneren Protonen H<sup>C</sup> und H<sup>D</sup> in (9) nach niedrigerem Feld beruhen wahrscheinlich auf lokalen Anisotropieeffekten [s. H. A. Staab u. R. Bader, Chem. Ber. 103, 1157 (1970); P. J. Beeby u. F. Sondheimer, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2128 (1972)] und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

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

## Homophthalsäuren durch kupferkatalysierte direkte Arylierung von β-Dicarbonylverbindungen mit 2-Brombenzoesäuren

Von Alle Bruggink und Alexander McKillop<sup>[\*]</sup>

Wir berichten über eine einfache Synthese, die in hoher Ausbeute Homophthalsäuren (2) ergibt. Die Methode erfordert nur zwei Schritte: 1. die kupferkatalysierte direkte Arylierung eines β-Ketoesters mit einer 2-Brombenzoesäure und 2. die Hydrolyse des erhaltenen α-Acyl-homophthalsäurehalbesters (1), R<sup>2</sup> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, mit verdünnter Natronlauge.



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

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

Die Behandlung von 2-Brombenzoesäuren mit β-Ketoestern in Gegenwart von Natriumäthanolat und Kupferpulver oder Kupfer(II)-Salzen gab wechselnde, schwer reproduzierbare Ergebnisse<sup>[1–3]</sup>. Es lagen immer mindestens drei Komponenten vor: die gewünschte Verbindung (1), die unveränderte 2-Brombenzoesäure sowie bis zu 25% 2-Äthoxybenzoesäure; 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-Brombenzoesäuren zu Verbindungen (1) und Hydrolyse von (1), R<sup>2</sup> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, zu Homophthalsäuren (2).

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausb. [%]	
			(1)	(2) [a]
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	91	
H	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	96	92
H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92	
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98	
4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	82	
4-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	99	88
4-CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	
4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	91	
4-NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98	90
4-NO <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	88	
5-CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	98	91
4,5-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	92	
3,4,5-(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	84	
	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	84	

[a] Gesamtausbeute.

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

Die Retro-Claisen-Kondensation der α-Acyl-homophthalsäurehalbesters (1), R<sup>2</sup> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, verläuft aufgrund der intramolekularen Katalyse durch das Carboxylat-Ion außerordentlich leicht. In Lösungen von (1), R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, in 2N 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. Hurttley, 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.