

Kumulierte Ylide, III¹⁾

Michael-Addition von Carbonylverbindungen an (Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphoran. Eine Synthesemöglichkeit für γ,δ -ungesättigte 1,3-Dicarbonylverbindungen²⁾

Hans-Jürgen Bestmann* und Rolf W. Saalfrank

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
D-8520 Erlangen, Henkestraße 42

Eingegangen am 3. Juni 1975

(Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**1**) reagiert mit Carbonylverbindungen **2**, die in α -Stellung eine CH₂-Gruppe tragen, unter Michael-Addition und anschließender Abspaltung von Äthanol zu den Phosphoranan **5**. Die Wittig-Reaktion von **5** mit Aldehyden **9** führt zu Enoläthern **10**, deren Spaltung mit Säuren γ,δ -ungesättigte 1,3-Dicarbonylverbindungen **11** oder 2,3-Dihydro-4-pyrone **14** liefert. Die Verbindungen **14** werden durch äthanolische Kaliumhydroxidlösungen in **11** verwandelt.

Cumulated Ylids, III¹⁾

Michael Addition of Carbonyl Compounds to (Diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane. A Synthesis of γ,δ -Unsaturated 1,3-Dicarbonyl Compounds and their Enol Ethers

(Diethoxyvinylidene)triphenylphosphorane (**1**) reacts with carbonyl compounds **2**, carrying a CH₂-group in α -position, in a Michael addition-type reaction followed by elimination of ethanol to give the phosphoranes **5**. Wittig reaction of **5** with aldehydes leads to the enol ethers **10**. Treatment of **10** with acids gives rise to γ,δ -unsaturated 1,3-dicarbonyl compounds **11** or 2,3-dihydro-4-pyrone **14**. With ethanolic potassium hydroxide solution the compounds **14** are converted into **11**.

(Diäthoxyvinyliden)triphenylphosphoran (**1**) reagiert mit Fluoren in einer Wittig-Reaktion zum Fluorenylidene-diäthylacetal, das sofort dimerisiert³⁾. Mit Ketonen **2**, die in α -Stellung zur Carbonylgruppe eine CH₂-Gruppe tragen, setzt sich **1** dagegen zu den stabilen Ylidien **5** um.

Wir nehmen an, daß das Ylid **1** als Base primär in α -Stellung zur Carbonylgruppe von **2** ein Proton abstrahiert. Aus dem Ionenpaar **3** bildet sich das Michael-Additionsprodukt **4**, das irreversibel Äthanol verliert. Die auf diese Weise entstehenden, den α -Ketoylidien vinylogen Phosphorane **5**, sind gegen Sauerstoff stabil und werden von kaltem Wasser oder an der Luft nur langsam hydrolysiert⁴⁾. Sie können durch die beiden meso-

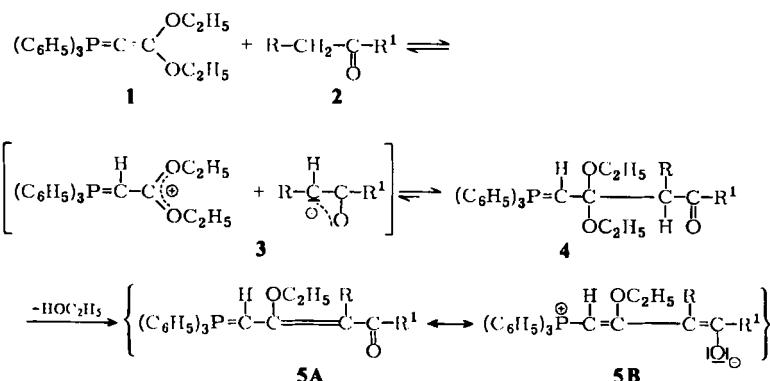
¹⁾ Als II. Mitteil. gilt H. Burzlaff, U. Voll und H. J. Bestmann, Chem. Ber. **107**, 1949 (1974).

²⁾ Vorläufige Mitteil.: H. J. Bestmann und R. W. Saalfrank, Angew. Chem. **82**, 359 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 367 (1970).

³⁾ H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder, Chem. Ber. **106**, 2601 (1973).

⁴⁾ Zur Hydrolyse von Phosphorananen vgl. H. J. Bestmann, Angew. Chem. **77**, 609 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 583 (1965).

meren Formen **5A** und **5B** beschrieben werden. Für eine Beteiligung von **5B** spricht die Verschiebung der Carbonylbande im IR-Spektrum nach $1587 - 1595 \text{ cm}^{-1}$ in **5a-c** und nach 1639 cm^{-1} in **5d** (vgl. Tab. 1). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** mit $\text{R} = \text{H}$ ist das Signal dieses Protons durch long range-Kopplung in ein Dublett aufgespalten ($^4J_{\text{PH}} = 6.5 \text{ Hz}$; Beweis durch P-H-Entkopplung). Die Kopplung zwischen dem Phosphor und dem α -ständigen H-Atom ist temperaturabhängig. Dieser Effekt ist, wie wir früher zeigten, auf eine Umylidierung zwischen **5** und dem in geringen Mengen vor-

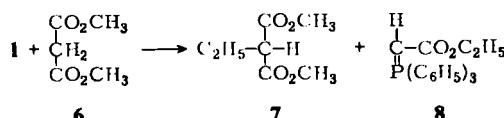


handenen korrespondierenden Phosphoniumsalz zurückzuführen und kann durch Zugabe von Al_2O_3 ins Kernresonanzmeßröhrchen unterdrückt werden⁵⁾. Über die Konfiguration an der Doppelbindung in den nach Spektren und Schmelzpunkten sterisch einheitlichen Verbindungen **5** vermögen wir keine eindeutigen Angaben zu machen.

Tab. 1. Phosphorane 5 aus (Diethoxyvinyliden)triphenylphosphoran (1) und Carbonylverbindungen 2

Nr.	Eingesetztes Keton 2	R	R ¹	Phosphoran 5			ν_{CO} (cm ⁻¹ , KBr)
				Schmp. (°C)	Ausb. (%)	OC ₂ H ₅	
a	Acetophenon	H	C ₆ H ₅	174	65		1587
b	Aceton	H	CH ₃	146	55		1595
c	Cyclohexanon		-[CH ₂] ₄ -	177	69		1587
d	Essigsäure-äthylester	H	OC ₂ H ₅	166	74		1639

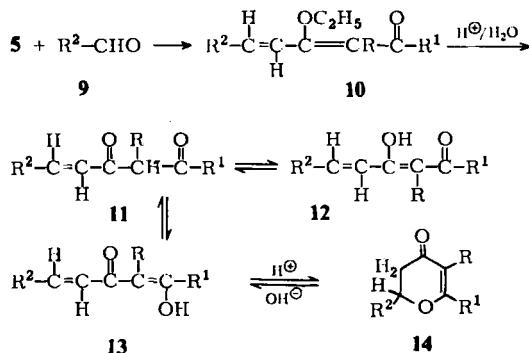
Bei der Reaktion von **1** mit Malonsäure-dimethylester (**6**) entsteht Äthylmalonsäure-dimethylester (**7**) und (Äthoxycarbonylmethylen)triphenylphosphorinan (**8**).



^{5) 5a)} H. J. Bestmann und J. P. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3936 (1967). — ^{5b)} H. J. Bestmann, H. G. Liberda und J. P. Snyder, ebenda **90**, 2963 (1968).

In dem postulierten Ionenpaar **3** ($R = CO_2CH_3$, $R^1 = OCH_3$), dessen primäre Bildung durch diesen Befund gestützt wird, fungiert das Kation als Alkylierungsmittel. Es überträgt eine Alkylgruppe auf das mesomeriestabilisierte Anion und geht dabei in das Ylid **8** über⁶⁾.

Die Vinylketophosphorane **5** gehen mit Aldehyden **9** Wittig-Reaktionen ein. Dabei resultieren die Enoläther **10** γ,δ -ungesättigter β -Dicarbonylverbindungen.



Die von uns isolierten Diene 10 sind einheitliche Verbindungen. Der neu entstandenen Doppelbindung ordnen wir aufgrund der Deformationsschwingung ($C-H$ -wagging) im IR-Spektrum bei $961 - 974 \text{ cm}^{-1}$ und der Kopplungskonstante von 16 Hz zwischen den beiden olefinischen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die E-Konfiguration zu.

Die Enoläther 10 lassen sich mit Säuren in die γ,δ -ungesättigten β -Dicarbonylverbindungen 11 überführen, die, mit Ausnahme von 11d, wie ihre IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, vollständig in einer ihrer Enolformen 12 oder 13 vorliegen [IR: 3366 cm^{-1} (OH); $^1\text{H-NMR}$: $\tau = -5.35$ bis -6.75 breites s, 1 H, OH; 3.7–4.5 s, 1 H, $=\text{CH}-$]. Ihre genaue Struktur wurde nicht bestimmt.

Tab. 2. Enoläther **10** und β -Dicarbonylverbindungen **11** aus Phosphoranen **5** mit Aldehyden **9**
nach anschließender saurer Verseifung

R	R ¹	R ²	% 10	Schmp. von 10 (°C)	% 11	Schmp. von 11 (°C)
a	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	57	85	95
b	H	CH ₃	C ₆ H ₅	53	50	94
c	-[CH ₂] ₄ -		C ₆ H ₅	51	51	81
d	H	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₅	66	55	61
e	H	C ₆ H ₅	CH ₃	71	36	73 ^{a)}
f	H	C ₆ H ₅	n-C ₈ H ₁₇	53	Sdp. 0,2 134-136	28

^{a)} Durch saure Verseifung von 10e, f entstehen die Pyrone 14e, f (Ausb. 93 bzw. 91%). Sie gehen durch Behandlung mit alkoholischer Kaliumhydroxidlösung in 11 über.

⁶) Vgl. dazu auch die O-Alkylierung bei der Umsetzung von (2,2-Diäthoxyvinyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat mit dem Natriumsalz des Salicylaldehyds^{3).}

Aus den Verbindungen **11e, f** mit $R = H$, $R^1 = C_6H_5$ und $R^2 = \text{aliphatisch}$ entstehen bei der sauren Spaltung, offensichtlich über die Enolform **13e, f**, die 2-Alkyl-6-phenyl-2,3-dihydro-4-pyrone **14**⁷⁾. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Pyrone ergeben die beiden Protonen der CH_2 -Gruppe im Ring jeweils ein Singulett und ein Dublett ($1\text{H}, J = 2\text{ Hz}$). Wir nehmen aufgrund dieses Befundes an, daß bevorzugt eine Konformation von **14** vorliegt, in der der aliphatische Rest R^2 axial steht. Das Modell zeigt, daß in dieser Konformation die Wechselwirkungen von R^2 mit den H-Atomen der benachbarten CH_2 -Gruppe geringer sind als bei äquatorialer Anordnung. Die äquatoriale C – H-Bindung bildet mit der einen der beiden C – H-Bindungen der Methylengruppe einen Diederwinkel von $70 - 80^\circ$, so daß eine Kopplungskonstante im Bereich von $0 - 1\text{ Hz}$ zu erwarten ist.

Durch alkoholische Kaliumhydroxidlösung lassen sich die Pyrone **14** in eine der Enolformen von **11** überführen, deren Struktur wiederum nicht festgelegt wurde.

Bei der Spaltung von **10d** mit halbkonzentrierter Schwefelsäure tritt Verseifung der Estergruppe und anschließende Decarboxylierung zu Benzylidenaceton ein.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst* für die Unterstützung dieser Arbeiten.

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Spektrometer C 60 H der Firma Jeol, Tokyo, CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard. – ^{31}P -Spektrum: PFT-Technik, PFT 100-Gerät der gleichen Firma, Lösungsmittel CDCl_3 , H_3PO_4 äußerer Standard.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (2-Äthoxy-3-acylallylidene)triphenylphosphorane 5: Aus 18.0 g (0.04 mol) (2,2-Diäthoxyvinyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat²⁾ stellt man, wie in l. c.²⁾ beschrieben, eine salzfreie Lösung des korrespondierenden kumulierten Ylids **1** in 150 ml wasserfreiem Benzol dar. Unter Rühren gibt man dazu 0.04 mol einer Carbonylverbindung **2**, wobei in den meisten Fällen eine Farbvertiefung der Lösung eintritt. Nach 8 h Stehenlassen bei Raumtemp. (bis zu diesem Zeitpunkt sind alle Operationen unter Stickstoffschutz und unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchzuführen) wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand kristallisiert beim Anreiben mit Äther und kann in den meisten Fällen aus Essigester umkristallisiert werden.

Sollte die benzolische Lösung von **1** noch größere Mengen Natriumtetrafluoroborat in feinster Verteilung enthalten, so hat sich nach der Umsetzung mit **2** folgende Aufarbeitung bewährt: Das Benzol wird abdestilliert, der Rückstand in 50 ml eiskalter 1 N HCl gelöst, die Lösung mit 50 ml Benzol überschichtet, das Phosphoran **5** mit 2 N NaOH ausgefällt und durch sofortiges Schütteln in die Benzolphase übergeführt. Nach Waschen der Lösung mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand wie oben zur Kristallisation gebracht. Nach diesem Verfahren wurden folgende Verbindungen hergestellt (Ausbeuten, Schmp. und vco vgl. Tab. 1).

(2-Äthoxy-3-benzoylallylidene)triphenylphosphoran (**5a**): Rotbraune Kristalle aus Essigester. – $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.4$ (mc, 20 aromat. H); 3.75 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 24\text{ Hz}$, P=CH); 4.33 (d, 1H, $^4J_{\text{PH}} = 6.5\text{ Hz}$); 6.17 (q, 2H, CH_2); 9.38 (t, 3H, CH_3). – MS: $m/e = 450$ (M^+).

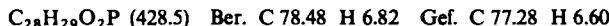
$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{P}$ (450.5) Ber. C 79.98 H 6.04 Gef. C 79.75 H 5.96

⁷⁾ ^{7a)} W. Parker, R. A. Raphael und D. I. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1958, 3871. – ^{7b)} Vgl. auch H. Henecka, Chemie der Beta-Dicarbonylverbindungen, S. 160 – 161, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin 1950.

(3-Acetyl-2-äthoxyallylidene)triphenylphosphoran (5b): Gelbe Kristalle aus Essigester. — $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.5$ (mc, 15 aromat. H); 4.2 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 24$ Hz, P=CH); 5.08 (d, 1H, $^4J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, =CH); 6.28 (q, 2H, CH₂); 7.95 (s, 3H, CH₃), 9.4 (t, 3H, CH₃). — MS: $m/e = 388$ (M $^+$).



(2-Äthoxy-2-(2-oxocyclohexylidene)äthylliden)triphenylphosphoran (5c): Gelbe Kristalle aus Essigester, die das Lösungsmittel hartnäckig festhalten. — $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.7$ (mc, 15 aromat. H); 6.2 (mc, 3H, P=CH und OCH₂); 7.7 (mc, 6H); 8.6 (mc, 7H). Eine sichere Zuordnung der verschiedenen Protonen zu den beiden letzteren Multipletts ist wegen Überlagerung der Signale nicht möglich. — MS: $m/e = 428$ (M $^+$).



(2-Äthoxy-3-(äthoxycarbonyl)allylidene)triphenylphosphoran (5d): Gelbe Kristalle aus Essigester. — $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 2.5$ (mc, 15 aromat. H); 5.17 (d, 1H, $^2J_{\text{PH}} = 24$ Hz, P=CH); 5.62 (d, 1H, $^4J_{\text{PH}} = 6.5$ Hz, CH); 5.89 (q, 2H, CH₂); 6.32 (q, 2H, CH₂); 8.76 (t, 3H, CH₃); 9.43 (t, 3H, CH₃); P—H-Entkopplung überführt die beiden Doublets bei $\tau = 5.17$ und 5.62 in jeweils ein Singulett. — $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = -14.76$ ppm. — MS: $m/e = 418$ (M $^+$).



Äthylmalonsäure-dimethylester (7): Zu einer benzolischen Lösung von 0.04 mol 1 gibt man 5.2 g Malonsäure-dimethylester. Nach 10 h Stehenlassen bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Äther versetzt. Es kristallisiert (Äthoxycarbonylmethylen)-triphenylphosphoran (8) aus, das nach 1 h abfiltriert wird (Schmp. und Misch-Schmp. 116–117°C; Ausb. 9.60 g, 70%). Vom Filtrat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. 2 mal fraktioniert, Sdp. 177–179°C/760 Torr (Lit.⁸⁾ Sdp. 178–179°C/760 Torr). Ausb. 3.2 g (50%). Bei der alkalischen Verseifung des Destillates erhält man Äthylmalonsäure vom Schmp. und Misch-Schmp. 111°C.

Allgemeine Methode zur Darstellung der Enoläther 10 von γ,δ -ungesättigten 1,3-Dicarbonylverbindungen: Eine Lösung von 0.015 mol eines (2-Äthoxy-3-acryllidene)triphenylphosphorans 5 und 0.018 mol eines Aldehyds 9 in 30 ml wasserfreiem Benzol wird unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß gekocht (Reaktionszeiten vgl. bei den einzelnen Beispielen). Anschließend destilliert man das Benzol i. Vak. ab, versetzt den Rückstand mit Petroläther, filtriert das ausgefallene Triphenylphosphinoxid ab und verteilt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird entweder direkt umkristallisiert oder zunächst einer Vakuumdestillation im rotierenden Kugelrohr unterworfen (0.1 Torr, Badtemp. 110–150°C) und das Destillat aus wenig Äthanol bei tiefen Temperaturen umkristallisiert (vgl. Beispiele). Folgende Verbindungen 10 wurden auf diesem Wege dargestellt (Schmp. und Ausb. vgl. Tab. 2).

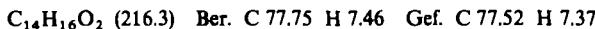
3-Äthoxy-1,5-diphenyl-2,4-pentadien-1-on (10a): Aus 5a und Benzaldehyd. Reaktionszeit 4 h. Kugelrohrdestillation. Grüngelbliche Blättchen aus wenig Äthanol bei –30°C. — IR (KBr): 1632 cm^{–1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$: $\tau = 1.8$ (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, =CH); 2.15 (mc, 2 aromat. H); 2.62 (mc, 9H, 8 aromat. H und 1 =CH); 3.85 (s, 1H, =CH); 5.97 (q, 2H, CH₂); 8.56 (t, 3H, CH₃). — MS: $m/e = 278$ (M $^+$).



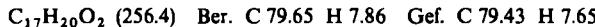
4-Äthoxy-6-phenyl-3,5-hexadien-2-on (10b): Aus 5b und Benzaldehyd. Reaktionszeit 2 h. Kugelrohrdestillation. Farblose Kristalle aus wenig Äthanol. — IR (KBr): 1661 cm^{–1} (CO). —

⁸⁾ E. Knoevenagel, Liebigs Ann. Chem. 402, 111 (1913).

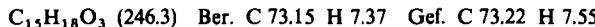
¹H-NMR: $\tau = 1.95$ (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, =CH); 2.7 (mc, 5 aromat. H und 1 =CH); 4.55 (s, 1H, =CH); 6.12 (q, 2H, CH₂); 8.62 (t, 3H, CH₃); 7.83 (s, 3H, CH₃). — MS: $m/e = 216$ (M⁺).



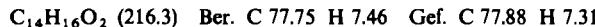
2-(1-Äthoxy-3-phenylallylidene)cyclohexanon (10c): Aus **5c** und Benzaldehyd. Reaktionszeit 2 h. Kugelrohrdestillation. Farblose Kristalle aus wenig Äthanol bei -30°C . — IR (KBr): 1658 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR: $\tau = 2.53$ (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, =CH); 2.7 (mc, 5 aromat. H); 3.09 (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, =CH); 6.16 (q, 2H, OCH₂); 7.5 und 8.3 (2mc, 8H, CH₂-Ring); 8.63 (t, 3H, CH₃). — MS: $m/e = 256$ (M⁺).



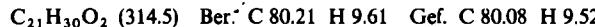
3-Äthoxy-5-phenyl-2,4-pentadiensäure-äthylester (10d): Aus **5d** und Benzaldehyd. Reaktionszeit 2 h. Farblose Kristalle aus Essigester ohne vorherige Kugelrohrdestillation. — IR (KBr): 1686 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR: $\tau = 1.97$ (d, 1H, $J = 15.9$ Hz, =CH), 2.7 (mc, 5 aromat. H und 1 =CH), 4.97 (s, 1H, =CH); 6.01 (mc, 6 Signale von 2 überlagerten q, 4H, 2OCH₂), 8.65 (q von 2 überlagerten t, 6H, 2CH₃). — MS: $m/e = 246$ (M⁺).



3-Äthoxy-1-phenyl-2,4-hexadien-1-on (10e): Aus **5a** und Acetaldehyd. Reaktionszeit 2 h. Kugelrohrdestillation. Farblose Kristalle aus Petroläther. — IR (KBr): 1639 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR: $\tau = 2.35$ (mc, 6H, 5 aromat. H und 1 =CH); 3.38 (dq, 1H, $J_{\text{HH}} = 16$ Hz, $J_{\text{H,CH}} = 7$ Hz, =CH); 3.97 (s, 1H, =CH); 6.03 (q, 2H, OCH₂); 8.12 (dd, 3H, ³J = 7 Hz, ⁴J = 2 Hz, CH₃); 8.61 (t, 3H, CH₃). — MS: $m/e = 216$ (M⁺).



3-Äthoxy-1-phenyl-2,4-tridecadien-1-on (10f): Aus **5a** und Nonanal. Reaktionszeit 5 h. Kugelrohrdestillation und anschließende zweimalige Fraktionierung des Destillats i. Vak.; farbloses Öl, Sdp. 134–136°C/0.2 Torr. — IR (Film): 1641 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR: $\tau = 2.35$ (mc, 6H, 5 aromat. H und 1 =CH); 3.96 (s, 1H, =CH); 3.37 (dt, 1H, =CH); 6.01 (q, 2H, OCH₂); 8.45 (mc, 20 aliphat. H). — MS: $m/e = 314$ (M⁺).



Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von γ,δ -ungesättigten 1,3-Dicarbonylverbindungen 11 aus ihren Enoläthern 10

a) Man röhrt 0.01 mol **10** 30 min in 30 ml 25 proz. Schwefelsäure bei 50°C . Anschließend filtriert man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser, löst in Methylenchlorid und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach Vertreiben des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand umkristallisiert.

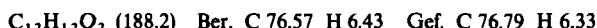
b) Zu einer Lösung von 0.01 mol **10** und 0.3 g *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ml Benzol gibt man 2 ml Wasser und kocht sodann 4 h unter Rückfluß. Anschließend wird die benzolische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, das Benzol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert. Nach diesen beiden Methoden wurden folgende Verbindungen hergestellt (Ausb. vgl. Tab. 2).

1,5-Diphenyl-4-penten-1,3-dion (11a): Nach Methode a) aus **10a**. Farblose Kristalle aus Äther bei -60 bis -80°C , Schmp. 111°C (Lit.⁹⁾ 110°C). — IR (KBr): 3356 (OH); 1626 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR: $\tau = -6.05$ (s, breit, 1H, OH-Enol); 2.34 (mc, 11H, 10 aromat. H und 1 =CH); 3.42 (d, 1H, $J = 16$ Hz, =CH); 3.71 (s, 1H, =CH). — MS: $m/e = 250$ (M⁺).



⁹⁾ Th. Hellthaler, Liebigs Ann. Chem. 406, 151 (1914).

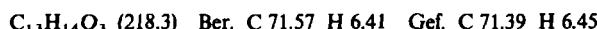
6-Phenyl-5-hexen-2,4-dion (11b): Nach Methode a) aus **10b**. Farblose Schuppen aus Äther bei –60 bis –80°C, Schmp. 86°C (Lit.¹⁰⁾ 86.5°C). – IR (KBr): 3367 (OH), 1631 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: τ = –5.37 (s breit, 1H, OH-Enol); 2.6 (mc, 6H, 5 aromat. H und 1 =CH); 3.58 (d, 1H, J = 16.0 Hz, =CH); 4.38 (s, 1H, =CH); 7.89 (s, 3H, CH₃). – MS: m/e = 188 (M⁺).



2-Cinnamoylcyclohexanon (11c): Nach Methode a) aus **10c**. Gelbe Nadeln aus Methanol, Schmp. 93°C (Lit.¹¹⁾ 92.5–93.5°C). – IR (KBr): 3367 (OH), 1621 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: τ = –6.72 (s, 1H, OH-Enol); 2.5 (mc, 6H, 5 aromat. H und 1 =CH); 3.13 (d, 1H, J = 16 Hz, =CH); 7.55, 8.25 (2mc, 8H, 4CH₂). – MS: m/e = 228 (M⁺).

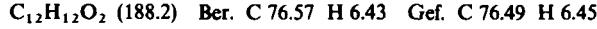


3-Oxo-5-phenyl-4-pentensäure-äthylester (11d): Nach Methode b) aus **10d**. Farblose Kristalle vom Schmp. 44°C (Lit.¹²⁾ 44–46°C). – IR (KBr): 3440 (OH), 1730, 1634 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: τ = –1.9 (s, 0.5H, OH-Enol); 2.65 (mc, 6H, 5 aromat. H und 1 =CH); 3.27 und 3.64 (2d, 1H, J = 16 Hz, =CH Keto- und Enolform); 4.87 (s, 0.5H, =CH-Enolform); 5.81 (q, 2H, OCH₂); 6.34 (s, 1H, CH₂-Ketoform); 8.71, 8.73 (2q, 3H, Keto- und Enolform). – MS: m/e = 218 (M⁺).



Behandelt man **10d** nach Methode a), so erhält man anstelle von **11d** Benzylidenaceton vom Schmp. und Misch-Schmp. 41–42°C, Ausb. 71%.

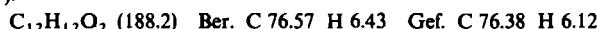
2-Methyl-6-phenyl-2,3-dihydro-4-pyron (14e, R = H, R¹ = C₆H₅, R² = CH₃): 2.16 g **10e** in 50 ml Benzol werden mit 10 ml Wasser, dem man 0.20 g p-Toluolsulfinsäure zugesetzt hat, 2 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend trennt man die währ. Phase ab, trocknet die Benzollösung über Magnesiumsulfat, vertreibt das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus Petroläther um. Ausb. 1.75 g (93%), Schmp. 62–63°C (Lit.^{7a)} 62–63°C). – IR (KBr): 1653 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: τ = 2.45 (mc, 5 aromat. H); 4.04 (s, 1H, =CH); 5.32 (mc, 1H, OCH); 7.42 (d, J = 2 Hz, 1H aus CH₂); 7.57 (s, 1H aus CH₂), 8.45 (d, 3H, J = 6 Hz, CH₃). – MS: m/e = 188 (M⁺).



2-Octyl-6-phenyl-2,3-dihydro-4-pyron (14f, R = H, R¹ = C₆H₅, R² = n-C₈H₁₇): Wie vorstehend aus 3.14 g **10f**. Ausb. 2.60 g (91%) farblose Kristalle aus Petroläther, Schmp. 33°C. – IR (KBr): 1658 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: τ = 2.45 (mc, 5 aromat. H); 4.01 (s, 1H, =CH); 5.49 (mc, 1H, OCH); 7.43 (d, J = 2 Hz, 1H aus CH₂); 7.57 (s, 1H aus CH₂); 8.65 (mc, 17 aliphat. H).



1-Phenyl-4-hexen-1,3-dion (11e): Man gibt zu 20 ml einer 5 proz. äthanolischen Kaliumhydroxidlösung 1.88 g **14e** und röhrt 3 h bei Raumtemp. Anschließend wird mit 150 ml Wasser verdünnt, das Reaktionsgemisch mit 70 ml Methylchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben. Der Rückstand läßt sich aus Petroläther umkristallisieren. Ausb. 1.37 g (73%) farblose Kristalle, Schmp. 58°C (Lit.^{7a)} 58°C). – IR (KBr): 1655 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: τ = –5.99 (s, breit, 1H, OH); 2.35 (mc, 5 aromat. H); 3.09 (dq, 1H, ³J_{HH} = 16 Hz, ³J_{H,CH₃} = 7 Hz, =CH); 3.91 (s, 1H, =CH); 4.04 (dq, 1H, ³J_{HH} = 16 Hz, ⁴J_{H,CH₃} = 2 Hz, =CH); 8.12 (dd, 3H, ³J_{H,CH₃} = 7 Hz, ⁴J_{H,CH₃} = 2 Hz, CH₃). – MS: m/e = 188 (M⁺).



¹⁰⁾ W. Borsche und W. Peter, Liebigs Ann. Chem. **453**, 148 (1927).

¹¹⁾ B. O. Linn und C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 6066 (1956).

¹²⁾ H. B. Henbest und E. R. H. Jones, J. Chem. Soc. **1950**, 3628.

1-Phenyl-4-tridecen-1,3-dion (11f): Wie vorstehend aus 2.86 g **14f**. Ausb. 2.10 g (73%) farblose Nadeln aus Petroläther, Schmp. 28°C. – IR (KBr): 1653 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: τ = -5.86 (s, breit, 1H, OH); 2.35 (mc, 5 aromat. H); 3.09 (dt, 1H, ³J_{HH} = 16 Hz, ³J_{H,CH₂} = 7 Hz, =CH); 3.88 (s, 1H, =CH); 4.05 (dt, 1H, ³J_{HH} = 16 Hz, ⁴J_{H,CH₂} = 2 Hz, =CH); 8.45 (mc, 17 aliphat. H). – MS: m/e = 286 (M⁺).

C₁₉H₂₆O₂ (286.4) Ber. C 79.68 H 9.15 Gef. C 79.81 H 8.94

[239/75]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1976 – Printed in Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München. Verantwortlich für den Anzeigenteil: H. Both, Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), D-6940 Weinheim, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280 – Telefon (06201) 4031, Telex 465516 vchwh d. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne Weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind. – Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG Wissenschaft GmbH, D-6000 Frankfurt/Main 1, Großer Hirschgraben 17/21, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung. – Preis jährlich DM 540,- zuzgl. Versandgebühren; Einzelheft DM 58,- (In diesen Preisen sind 5,5% Mehrwertsteuer enthalten.) Die Bezugbedingungen für die Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, 6 Frankfurt 90, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, Postfach 900440, mitgeteilt. – Abbestellungen nur bis spätestens 8 Wochen vor Ablauf des Kalenderjahrs, Gerichtsstand und Erfüllungsort Weinheim/Bergstr. – Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt.

Erscheint monatlich. – Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.