

das Eluat lediglich eingedampft wurde. Der so erhaltene Komplex enthielt demnach noch Lösungsmittel.

Gef. Cr 5,57 S 6,99 N 12,13%. Ber. Cr:S:N = 1:2:8; gef. Cr:S:N = 1:2,04:8,09.

1:2-Cr-Komplex aus 2-Amino-1-hydroxy-benzol-5-äthylsulfon → *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (Cäsium-Salz). Dargestellt nach DBP. 965886 [7], chromatographisch gereinigt, in das Cäsiumsalz übergeführt und bei 150° im Vakuum getrocknet.

$C_{36}H_{32}O_8N_8S_2CrCs$ Ber. N 11,75 S 6,72 Cr 5,45% Gef. N 11,50 S 6,70 Cr 5,23%

Die Mikroanalysen verdanken wir unserem Mikroanalytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. H. WAGNER und die Chromanalysen unserem Analytischen Laboratorium, Leitung Herr Dr. K. STAMMBACH. Die Absorptionsspektren wurden auf einem Spektrographen BECKMAN DK 2 unter der Leitung von Herrn Dr. R. ZBINDEN aufgenommen.

SUMMARY

On chroming the dyestuff 1-amino-2-hydroxy-naphthalene-4-sulfonic acid piperidine → 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, only one 1:2 chromium complex is formed. This fact as well as the absorption spectra and the great stability of the complex indicate that the complex must be coordinated in the DREW-PFITZNER arrangement, and that the sandwich arrangement must be excluded. Since the steric structure of the 1:2-complex is already preformed in the adequate 1:1-complex, our results disprove the conclusions presented by IDELSON *et al.* [1] [3].

Wissenschaftliche Laboratorien der J. R. GEIGY A.G., Basel,
Farbstoff-Abteilung

LITERATURVERZEICHNIS

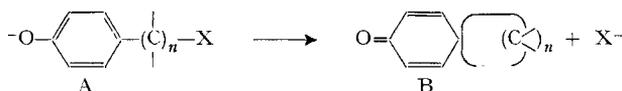
- [1] M. IDELSON & IVI R. KARADY, J. Amer. chem. Soc. 88, 186 (1966).
- [2] Vgl. zusammenfassende Darstellung: G. SCHETTY, *Chimia* 18, 244 (1964).
- [3] 9. International Conference on Coordination Chemistry, St. Moritz 1966, Proceedings p. 292ff.
- [4] G. SCHETTY, *Helv.* 45, 1095 (1962).
- [5] R. GRIEB & A. NIGGLI, *Helv.* 48, 317 (1965).
- [6] J. R. GEIGY A.G., Basel, DBP. 842 089.
- [7] J. R. GEIGY A.G., Basel, DBP 965886.

4. Synthese von Trispiro[5.2.2.5.2.2]heneicosa-1,4,13,16-tetraen-3,15-dion durch doppelte intramolekulare C-Alkylierung eines Diphenols

von R. S. Atkinson¹⁾ und André S. Dreiding

(29. X. 66)

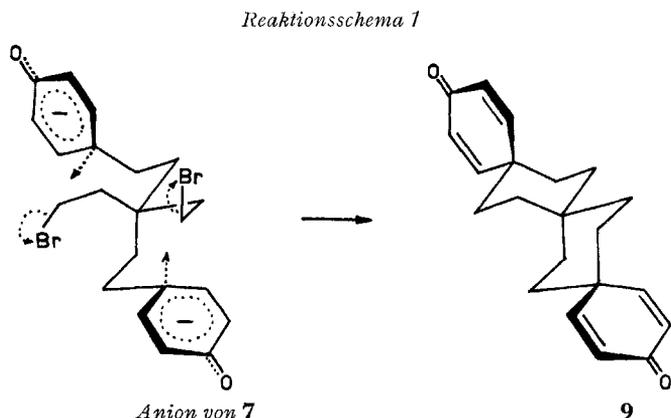
p-Alkylphenolat-Ionen (A) mit entsprechend in der Seitenkette gelagerten Nucleofugen X können sich bei erhöhter Temperatur durch intramolekulare *p*-Alkylierung zu *p*-Spirodienonen (B) cyclisieren [1] [2] [3]. Zur Betonung verschiedener Aspekte



¹⁾ British Science Research Council Fellow, 1964–1966.

wurde dieser Reaktionstyp einerseits als «aromatic participation» [1] [4] und andererseits als «Desaromatisierung» [2] angesprochen. Er eignet sich zum spezifischen Aufbau von Strukturen mit quartären, insbesondere *spiro*-Kohlenstoffatomen.

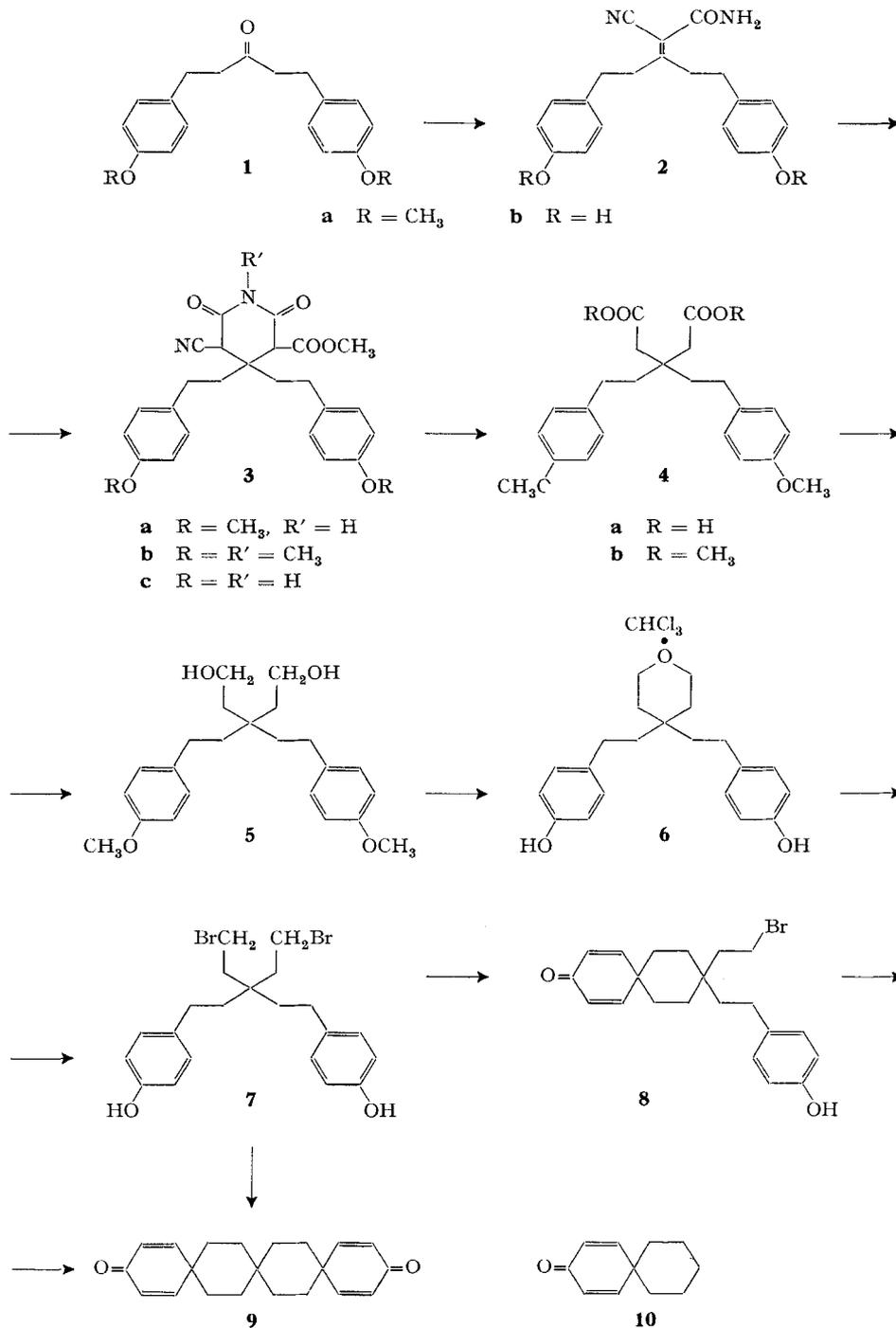
Um die synthetischen Möglichkeiten dieser Methode auszuweiten, haben wir die Anwendung auf ein System studiert, in dem *zwei* Desaromatisierungen in der gleichen Molekel auftreten können. Tatsächlich gelang es uns, aus dem Dibrom-diphenol **7** das Trispiro-bisdienon **9** herzustellen (siehe Reaktionsschema 1).



Die Synthese nahm folgenden Verlauf (siehe Reaktionsschema 2): Zuerst wurde das mittlere quartäre (später spiro-) Zentrum mittels einer vorteilhaften Modifikation der Methode von GUARESCHI [5], von THOLE & THORPE [6] und von MCELVAIN & CLEMENS [7] eingeführt, wobei das Keton **1a** [8] mit Cyanacetamid und das daraus entstandene Produkt **2a** mit Malonsäure-dimethylester kondensiert wurde. Das Glutarimid-Derivat **3a** liess sich spektroskopisch leichter (aus Löslichkeitsgründen) in der Form seines N-Methylderivates **3b** charakterisieren. Hydrolyse und Decarboxylierung von **3a** unter den spezifisch milden Bedingungen von MCELVAIN [7], wobei die aromatischen Methoxylgruppen nicht angegriffen werden, führte zur γ,γ -disubstituierten Glutarsäure **4a**. Der Dimethylester **4b** wurde mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol **5** reduziert, das beim Erhitzen mit 66-proz. Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 125° unter Demethylierung das Dibromid **7** lieferte. Bei kleinerer HBr-Konzentration (48%) unter Rückfluss entstand aus **5** nur das Tetrahydropyran-Derivat **6**, das eine Molekel Chloroform im Kristallgitter einschloss.

Die beiden äusseren spiro-Zentren konnten nun durch Desaromatisierungsreaktionen eingeführt werden: Eine dreistündige Behandlung von **7** mit 2 Mol-Äq. Kalium-*t*-butylat in *t*-Butanol im geschlossenen Rohr bei 170° führte in 72% Ausbeute zum Trispiro[5.2.2.5.2.2]heneicosa-1,4,13,16-tetraen-3,15-dion (**9**). Seine spektroskopischen Eigenschaften sind in einer Tabelle zusammengefasst und mit denjenigen des einfachen Spirodienons **10** [2] verglichen. Die Ähnlichkeit der IR.- und der NMR.-Signale bestätigt die Struktur **9**; die UV.-Spektren lassen darauf schliessen, dass zwischen den zwei Dienonringen in **9** keine π -elektronische Wechselwirkung (siehe [9]) besteht. Bemerkenswert ist das Zusammenfallen der NMR.-Signale aller alicyclischen Wasserstoffatome sowohl in **9** wie auch in **10**. Offenbar erfahren die homoallylisch

Reaktionschema 2



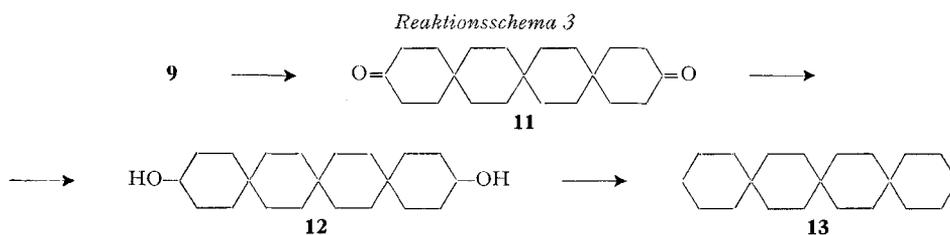
gelegenen Wasserstoffatome (H7, H11, H18 und H21 in **9** sowie H7 und H11 in **10**) im dynamischen Durchschnitt keine spezifische Verschiebung unter dem Einfluss des Dienonringes, so wie es im Falle des Bisdienons in der Spiroteten-Reihe vermutet wurde [9]. (Für die Numerierung s. Exp. Teil, Allgemeines.)

Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften von Trispiro[5.2.2.5.2.2]heneicosa-1,4,13,16-tetraen-3,15-dion (**9**) mit denjenigen von Spiro[5.5]undeca-1,4-dien-3-on (**10**)

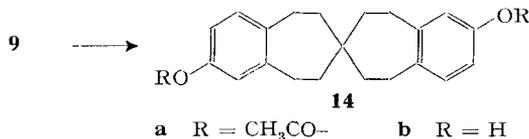
	IR. CHCl ₃ (cm ⁻¹)	UV. (C ₂ H ₅ OH) nm (ε)	NMR. (CDCl ₃) ppm/Multiplizität (Kopplung) Intensität
9	1600 (<i>w</i>) 1625 (<i>m</i>) 1666 (<i>st</i>)	240,5 (35000)	7,02/ <i>D</i> (<i>J</i> = 10), 4 Pr (H1, H5, H13, H17) 6,20/ <i>D</i> (<i>J</i> = 10), 4 Pr (H2, H4, H14, H16) 1,60/ <i>S</i> , 16 Pr (alle 16 alicycl. H)
10	1600 (<i>w</i>) 1622 (<i>m</i>) 1665 (<i>st</i>)	242,5 (16000)	6,91/ <i>D</i> (<i>J</i> = 10,5), 2 Pr (H1, H5) 6,04/ <i>D</i> (<i>J</i> = 10,5), 2 Pr (H2, H4) 1,60/ <i>S</i> , 10 Pr (alle 10 alicycl. H)

Das Kohlenstoffgerüst des Trispiro-bisdienons **9** wurde durch die im Reaktionsschema 3 wiedergegebenen Umwandlungen bewiesen: Katalytische Hydrierung von **9** führte zum Trispiro-diketon **11**, welches mit Lithiumaluminiumhydrid das racemische Trispiro-diol **12** ergab. Nach Wasserabspaltung in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure und katalytischer Hydrierung des Rohproduktes entstand Trispiro[5.2.2.5.2.2]heneicosan (**13**), das sich mit einem authentischen [10] Präparat identisch erwies²⁾.

Mit Acetanhydrid und ein wenig Schwefelsäure erlitt **9** eine doppelte Dienon-Phenol-Umlagerung, wobei racemisches 7,7'-Diacetoxy-3,3'-spirobibenzsuberan **14a**



und nach Verseifung das Spiro-biphenol **14b** entstand. Die massenspektroskopischen Messungen³⁾ bestätigten die Molekulargewichte der isomeren Verbindungen **9** und **14b**.



Die hier beschriebenen Desaromatisierungen (**7** → **8** → **9**) brauchen keine so hohen Verdünnungen, wie sie bei der analogen Synthese von **10** nötig waren [2]. Gute Ausbeuten

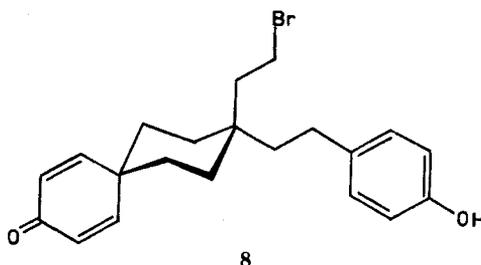
²⁾ Wir danken Herrn Prof. Dr. H. WYNBERG für die Übersendung des Vergleichspräparates von **13**.

³⁾ Wir sind Herrn Dr. J. SEIBL vom Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich für die Aufnahme dieser Massenspektren zu Dank verpflichtet.

von **9** wurden auch beim Arbeiten in zwanzigfacher Konzentration (im Vergleich zu **10**) festgestellt, ohne dass makrocyclische und polymere Ätherprodukte bemerkbar waren. Der Grund dafür liegt vielleicht darin, dass die beiden sich kreuzenden Ketten (in **7**) ein quartäres Zentrum enthalten, das die Cyclisierungen sowohl energetisch wie auch entropisch fördert.

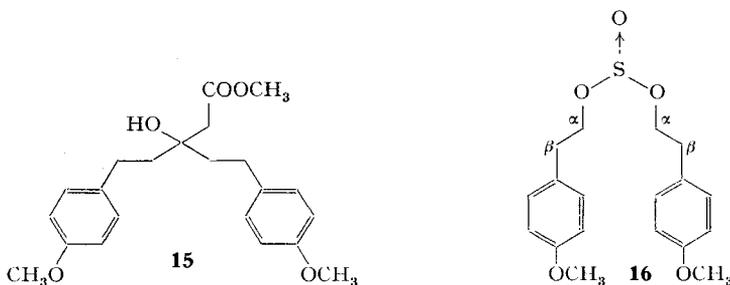
Beim Gebrauch von nur *einem* Mol-Äq. Base kann der erste Schritt der Desaromatisierung (**7** → **8**) begünstigt werden. Die Struktur des Monodienons **8** ergibt sich aus der Elementaranalyse, den Spektraleigenschaften (UV.: Maximum bei 228 nm; IR.: Banden bei 1614 und 1659 cm^{-1} ; NMR.: siehe unten) und aus seiner Überführung in das Trispiro-bisdienon **9** durch weitere Behandlung mit einem Mol-Äq. Kalium-*t*-butylat in *t*-Butanol.

Im NMR.-Spektrum von **8** zeigt sich, dass die beiden Seiten des Dienonringes verschiedenen Magnetfeldern ausgesetzt sind: Die eine Seite ist *cis* zur $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ -Gruppe, die andere *cis* zum *p*-Hydroxyphenyläthyl-Rest. Der Effekt ist bemerkbar an den beiden β zur Carbonylgruppe gelegenen Wasserstoffatomen, die verschiedene chemische Verschiebungen (bei 7,34 und bei 7,25 ppm) aufweisen. Dadurch wird auch



die β, β' -Dienonkopplung [11] ($J = 1,7$) dieser beiden Protonen sichtbar, so dass ihre Signale aus zwei überlappenden Quartetten bestehen. Ein ähnlicher Effekt ist von HAYNES, STUART, BARTON & KIRBY [12] beim Alkaloid Crotonosin sowie von BERNAUER und von CAVA [13] bei Pronuciferin beschrieben worden.

Im Verlaufe der Entwicklung der beschriebenen Synthese wurden auch einige andere Wege untersucht: Die Aldolkondensation mit dem phenolischen Keton **1b**, gefolgt von MICHAEL-Kondensation und Glutarimid-Cyclisierung, führte wohl zu den gewünschten Produkten **2b** und **3c**, aber in schlechteren Ausbeuten. Eine REFORMATSKI-Reaktion mit **1a** und Bromessigester ergab den Hydroxyester **15**, der bei der Dehydratisierung jedoch ein Gemisch von α, β - und β, γ -ungesättigten Estern lieferte.



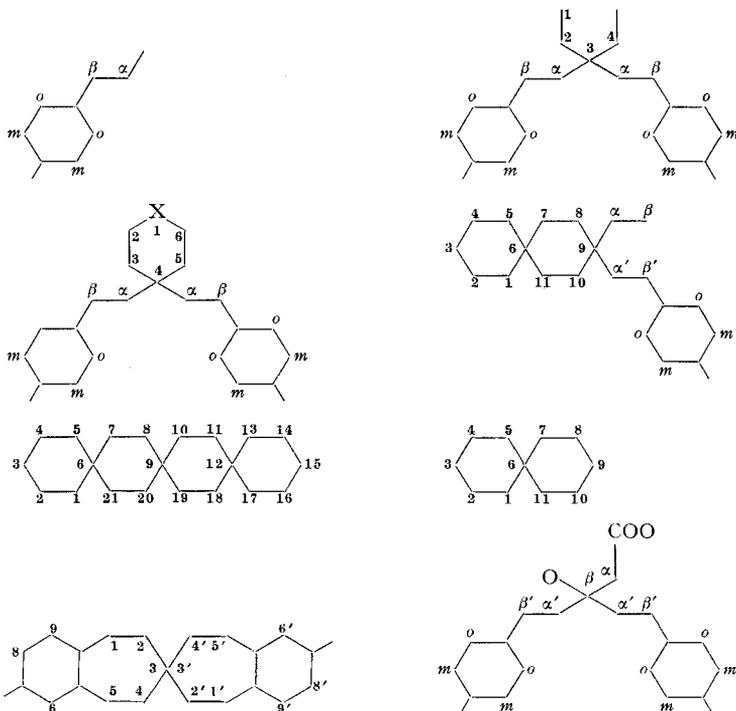
Ein Versuch, β -(*p*-Methoxyphenyl)-äthylchlorid aus dem entsprechenden Alkohol mit Thionylchlorid herzustellen, führte nur zum Sulfitester **16**, in dessen NMR.-Spektrum (s. Exper. Teil) die magnetische Ungleichheit der zwei α -Protonen (in beiden Phenyläthyl-Resten), bedingt durch die Chiralität des dreifach koordinierten Schwefels [14], sichtbar ist. Die α -Protonen bilden ein komplexes doppeltes Triplett, während die β -Protonen als ein schönes Triplett erscheinen.

Diese Arbeit wurde zum Teil vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG und zum Teil von der Firma SANDOZ AG, Basel, unterstützt. Wir danken auch der Jubiläumsspende für die Universität Zürich für die Anschaffung spezieller Apparaturen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Smp. wurden auf einem geheizten Mikroskopisch aufgenommen; sie sind nicht korrigiert. Die Reinheit aller Produkte wurde durch Dünnschichtchromatographie auf Silicagelplatten (MERCK), mit verschiedenen Gemischen von Benzol-Essigester, überprüft.

Die UV-, IR- und NMR.-Spektren wurden respektive mit einem BECKMAN-DK₂, einem PERKIN-ELMER-Modell-21, und einem VARIAN-A-60- oder, in einem Fall, HR-100-Spektrometer gemessen. Die Spektralcharakteristiken werden hier folgendermassen beschrieben: UV. (Lösungsmittel): Max. Wellenlänge in nm (Intensität als ϵ); IR. (Lösungsmittel): Frequenz (Intensitätssymbole: *st* = stark, *m* = mittel, *w* = schwach, *v* = sehr) in cm^{-1} ; und NMR. (Lösungsmittel): δ -Wert in ppm/Multiplizität, sofern interpretierbar (*J*-Werte in Hz), Zahl der Protonen Pr (Zuordnung) δ (Hz). Die IR.-Spektren sind nicht mit allen Details angegeben; in den meisten Fällen sind nur einige der leicht interpretierbaren oder sehr charakteristischen Banden aufgeführt. Bei der Beschreibung der NMR.-Spektren in Lösungsmitteln, die signalgebende Verunreinigungen (z. B. CHCl_3 , $\text{CD}_3\text{HCOCD}_3$, HOD usw.) enthalten, sind diese Nebensignale weggelassen worden. Die Zuordnung der NMR.-Signale (interner Standard Tetramethylsilan, $\delta = 0$) erfolgt mittels Be-



zeichnung der Wasserstoffatome durch die Nummern der Kohlenstoffe (siehe Formeln am Ende dieses Paragraphen), an die sie gebunden sind. Die Wasserstoffatome an den aromatischen Ringen wurden *Ho* und *Hm* (*ortho* und *meta* zum Alkylsubstituenten) entsprechend der *p*-Methoxygruppe benannt. Abkürzungen bei der Beschreibung der NMR.-Spektren: *S* = Singlett, *D* = Dublett, *T* = Triplett, *Q* = Quartett usw., *M* = Multiplett, *sM* = Multiplett mit (nicht interpretierter) Feinstruktur; *b* vor einem der anderen Buchstaben bedeutet ein unscharfes oder verbreitetes Signal. Die NMR.-Spektren wurden nur in erster Ordnung interpretiert; die chemischen Verschiebungen entsprechen jeweils einfach dem arithmetischen Mittel eines Multipletts; bei sehr breiten Signalen sind die δ -Werte der zwei Anstiegstellen angegeben. Die komplizierten A_2B_2 -Systeme der *p*-Alkylanisole und der *p*-Cyclohexadienone sind jeweils in vereinfachter Form als zwei Dublette angegeben. Die Dienon-Verbindungen lassen sich auf Dünnschichtplatten leicht erkennen, wenn sie mit konzentrierter Schwefelsäure besprüht und anschliessend auf einer Heizplatte (beim Auflegen kalt) so lange aufgeheizt werden, bis sich Dämpfe entwickeln und ein rotbrauner Fleck erscheint.

Die Elementaranalysen und die IR.-Spektren stammen aus unserem Mikrolaboratorium (Leitung H. FROHOFER) und die NMR.-Spektren wurden zum Teil in unseren NMR.-Laboratorien (Leitung Prof. W. VON PHILIPSBORN) gemessen.

[1,5-Di-(*p*-methoxyphenyl)-pent-3-yliden]-cyanacetamid (**2a**). In Abänderung der Methode von COPE & HANCOCK [15] erhitzte man 16,7 g (0,056 Mol) 1,5-Di-(*p*-methoxyphenyl)-pentan-3-on (**1a**) [8] (Smp. 52–53°), 6,2 g (0,073 Mol) Cyanacetamid, 3,4 g Ammoniumacetat und 7,2 g Eisessig 14 Std. mit 120 ml Benzol in einem Wasserabscheider. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde der Rückstand mit Wasser versetzt, sorgfältig neutralisiert (pH 6) und mit 50 ml Chloroform und 20 ml Wasser ausgeschüttelt. Ein Vorteil der hier beschriebenen Synthese besteht darin, dass das überschüssige Cyanacetamid an dieser Stelle mit dem Wasser herausgewaschen wird. Die Chloroformschicht, über Na_2SO_4 getrocknet, wurde unter Rühren mit kleinen Portionen Petroläther (60–80°) bis zu bleibender Trübung versetzt. Nach 3 Std. bei 0° wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert: 9,3 g (46% d. Th.) [1,5-Di-(*p*-methoxyphenyl)-pent-3-yliden]-cyanacetamid als farblose Nadeln, Smp. 122–123,5°. Die Rückstände aus sämtlichen Mutterlaugen wurden erneut mit Cyanacetamid, Ammoniumacetat, Eisessig und Benzol in den oben erwähnten Proportionen erhitzt, wobei sich nach der gleichen Aufarbeitung noch weitere 4,2 g (21%) desselben Produktes, Smp. 122–123,5°, isolieren liessen. Durch Wiederholung desselben Vorganges kann man abermals 3 g (15%) von **2a** erhalten, wodurch die Gesamtausbeute auf 82% ansteigt. – IR. (CHCl_3): 3528 und 3420 (*m*, NH_2), 2212 (*w*, CN), 1693 (*st*, Amid-C=O), 1612 (*st*), 1591 (*st*), 1511 (*st*) cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): 7,14/*D* (*J* = 8,9), 4 Pr (4 \times *Ho*); 6,83/*D* (*J* = 8,9), 4 Pr (4 \times *Hm*); 6,08/*bS*, 2 Pr (NH_2); 3,77/*S*, 6 Pr (2 \times ArOCH_3); 3,1–2,6/*sM*, 8 Pr (4 \times CH_2) δ (Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$ (364,45) Ber. C 72,51 H 6,64 N 7,69% Gef. C 72,42 H 6,49 N 7,89%

5-Carbomethoxy-3-cyano-4,4-di- $[\beta$ -(*p*-methoxyphenyl)-äthyl]-piperidin-2,6-dion (**3a**). Zu einer Lösung von 0,86 g Natrium in 50 ml trockenem Methanol wurden 6,83 g **2a** und 4,95 g Malonsäure-dimethylester gefügt. Die Mischung wurde erwärmt bis eine klare Lösung entstand und dann 24 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Neutralisation mit verdünnter HCl auf pH 7 wurde eingedampft und der Rückstand zwischen 50 ml Chloroform und 20 ml Wasser verteilt. Die wässrige Schicht wurde mit weiteren 20 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten Chloroformfraktionen mit 20 ml 2N NaOH versetzt. Das dabei ausfallende Natriumsalz des Imids wurde auf einer grossen Nutsche gesammelt und mit Chloroform und dann mit Wasser gewaschen. Das Salz wurde in Gegenwart von 70 ml Chloroform mit 30 ml 2N HCl zersetzt. Die Chloroformlösung des Imids **3a** wurde mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Beim Eindampfen erhielt man 7,9 g (91%) rohes 5-Carbomethoxy-3-cyano-4,4-di- $[\beta$ -(*p*-methoxyphenyl)-äthyl]-piperidin-2,6-dion, Smp. 155–160°. Zur Analyse wurde das Produkt nochmals über das Natriumsalz und durch Kristallisation aus Äthanol-Wasser als kleine farblose Nadeln, Smp. 155,5–160°, gereinigt. – IR. (CHCl_3): 3370 (*w*, NH), 1747 (*st*, Schulter) und 1720 (*st*, C=O), 1614 (*m*), 1512 (*st*) cm^{-1} .

$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{N}_2$ (464,52) Ber. C 67,22 H 6,08 N 6,03% Gef. C 67,23 H 6,14 N 6,06%

1-Methyl-5-carbomethoxy-3-cyano-4,4-di- $[\beta$ -(*p*-methoxyphenyl)-äthyl]-piperidin-2,6-dion (**3b**) (*N*-Methylderivat von **3a**). Eine Lösung von 1 g Natriumsalz von **3a** in 5 ml Dimethylformamid wurde unter Rühren bei Zimmertemperatur zuerst mit 0,76 g und nach 15 Min. nochmals mit

0,7 g Methyljodid behandelt und 24 Std. stehengelassen. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Methyljodids wurden 20 ml Wasser zugegeben, wobei ein schweres Öl ausfiel. Die wässrige Lösung wurde abdekantiert und das zurückbleibende Öl mit Äthanol zu einem gelben Pulver angerieben; Ausbeute 420 mg (43%), Smp. 110–116°. Kristallisation aus Äthanol ergab **3b** als farblose Mikrokristalle, Smp. 113,5–118,5°. – *IR.* (CHCl_3): 1739 (*st*, C=O), 1690 (*vt*, C=O), 1616 (*m*), 1513 (*st*) cm^{-1} . *NMR.* (CDCl_3): 7,03/*D* ($J = 9$), 4 Pr (4 \times Ho); 6,77/*D* ($J = 9$), 4 Pr (4 \times Hm); 4,60/*S*, 1 Pr (H3 oder H5); 3,93/*S*, 1 Pr (H5 oder H3); 3,80/*S*, 3 Pr (COOCH_3); 3,75/*S*, 6 Pr (2 \times ArOCH_3); 3,23/*S*, 3 Pr (NCH_3); 2,9–2,4/*bM*, 4 Pr (2 \times $\beta\text{-CH}_2$); 2,2–1,6/*bM*, 4 Pr (2 \times $\alpha\text{-CH}_2$) δ (Hz).

$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{N}_2$ (478,55) Ber. C 67,77 H 6,32 N 5,85% Gef. C 67,88 H 6,38 N 6,06%

3,3-Di-[\beta-(p-methoxyphenyl)-äthyl]-glutarsäure (4a). Eine Suspension von 3,43 g Glutarimid **3a** in 8 ml Wasser, 8 ml konz. HCl und 24 ml Eisessig wurde 16 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen unter reduziertem Druck wurde der Rückstand mit 20 g NaOH in 50 ml Wasser 2 Tage gekocht. Anschließend goss man eine Lösung von 22 g H_2SO_4 in 60 ml Wasser eiskalt hinzu und erhitzte nochmals 30 Min. Ausschütteln mit 3 Portionen von 50 ml Äther, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen des Äthers ergab 2 g (68%) eines fast farblosen Sirups. Kristallisation aus Eisessig-Wasser lieferte 1,8 g (61%) *3,3-Di-[\beta-(p-methoxyphenyl)-äthyl]-glutarsäure* als farblose Nadeln, Smp. 147–149,5°. – *IR.* (CHCl_3): 3000–2400 (*w*, OH), 1704 (*st*, C=O), 1615 (*m*), 1511 (*st*) cm^{-1} .

$\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (400,48) Ber. C 68,98 H 7,05% Gef. C 68,75 H 6,92%

3,3-Di-[\beta-(p-methoxyphenyl)-äthyl]-glutarsäure-dimethylester (4b). Eine Lösung von 1,78 g der Dicarbonsäure **4a** in 20 ml Äther wurde mit einem Überschuss Diazomethan in Äther versetzt. Beim Eindampfen erhielt man ein farbloses Öl, das bei 210–225°/0,01 Torr (Kugelrohr) destillierte: 1,44 g (76%) **4b**. – *IR.* (CCl_4): 1740 (*st*, C=O), 1616 (*m*), 1514 (*st*) cm^{-1} . *NMR.* (CCl_4): 6,96/*D* ($J = 8,5$), 4 Pr (4 \times Ho); 6,64/*D* ($J = 8,5$), 4 Pr (4 \times Hm); 3,69/*S*, 6 Pr (2 \times OCH_3); 3,61/*S*, 6 Pr (2 \times OCH_3); 2,7–2,3/*sM*, 8 Pr (4 \times H β , 2 \times H2 und 2 \times H4); 1,9–1,5/*sM*, 4 Pr (4 \times H α) δ (Hz).

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (428,51) Ber. C 70,07 H 7,53% Gef. C 70,27 H 7,61%

3,3-Di-[\beta-(p-methoxyphenyl)-äthyl]-pentan-1,5-diol (5). Eine Lösung von 1,36 g Diester **4b** in 15 ml trockenem Äther wurde unter Rühren tropfenweise zu einer Suspension von 0,8 g LiAlH_4 in 30 ml trockenem Äther gegeben. Nach 1½-stdg. Erhitzen und Rühren gab man 10 ml Essigester und anschließend Wasser dazu. Die organische Phase wurde abgossen und die Wasserschicht 3mal mit je 15 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Fraktionen wurden nach dem Trocknen (Na_2SO_4) eingedampft. Der Rückstand lieferte aus Chloroform-Petroläther (60–80°) 0,99 g (76%) *3,3-Di-[\beta-(p-methoxyphenyl)-äthyl]-pentan-1,5-diol* als farblose Nadeln, Smp. 94,5–96°. – *IR.* (CHCl_3): 3650 und 3435 (*w*, OH), 1616 (*m*), 1513 (*st*) cm^{-1} . *NMR.* (CDCl_3): 7,04/*D* ($J = 9$), 4 Pr (4 \times Ho); 6,76/*D* ($J = 9$), 4 Pr (4 \times Hm); 3,74/*S*, 6 Pr (2 \times ArOCH_3); 3,74/*T* ($J = 7$), 4 Pr (2 \times H1 und 2 \times H5); 2,7–2,3/*sM*, 6 Pr (2 \times OH und 4 \times H β); 1,9–1,3/*sM*, 8 Pr (2 \times H2, 2 \times H4 und 4 \times H α) δ (Hz). *NMR.* (nach Zusatz von Trifluoressigsäure): Das oben beschriebene Signal von 2,7–2,3/*sM*, 6 Pr (2 \times OH und 4 \times H β) gibt jetzt 2,7–2,3/*sM*, 4 Pr (4 \times H β), und 3,27/*S*, 2 Pr (2 \times OH) δ (Hz).

$\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (372,49) Ber. C 74,16 H 8,66% Gef. C 74,38 H 8,59%

4,4-Di-[\beta-(p-hydroxyphenyl)-äthyl]-tetrahydropyran (6). 100 mg Diol **5** wurden mit 3 ml 48-proz. HBr 2 Std. unter Rückfluss und Rühren erhitzt. Die Lösung wurde bei reduziertem Druck eingedampft und der Rückstand mit 10 ml 2N NaOH und 10 ml Äther behandelt. Die alkalische Schicht wurde abgetrennt, sofort angesäuert und das ausgefallene Öl in 2 \times 10 ml Äther aufgenommen. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Na_2SO_4 wurde der Äther verdampft, wobei 37 mg (46%) eines farblosen Öls zurückblieben. Kristallisation aus Chloroform-Petroläther (60–80°) ergab das Chloroform-Solvat von *4,4-Di-[\beta-(p-hydroxyphenyl)-äthyl]-tetrahydropyran* als farblose Nadeln, Smp. 63–78°. Es gelang uns nicht, diese Substanz aus Lösungsmitteln in Abwesenheit von Chloroform zu kristallisieren. Analyse und NMR. bestätigen, dass die Kristalle ein Chloroform-Solvat sind. – *IR.* (CHCl_3): 3635 und 3378 (*m*, OH), 1614 (*m*), 1511 (*st*) cm^{-1} . *NMR.* (CD_3COCD_3): 8,00/*S*, 2 Pr (2 \times OH); 7,90/*S*, 1 Pr (H von CHCl_3); 7,03/*D* ($J = 8$), 4 Pr (4 \times Ho); 6,70/*D* ($J = 8$), 4 Pr (4 \times Hm); 3,61/*T* ($J = 5$), 4 Pr (2 \times H2 und 2 \times H6); 2,7–2,3/*sM*, 4 Pr (4 \times H β); 1,9–1,3/*M*, 8 Pr (2 \times H3, 2 \times H5 und 4 \times H α) δ (Hz). Nach Zusatz von Säure verschwand das Singlett bei 8,00.

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_3\cdot\text{CHCl}_3$ (445,83) Ber. C 59,27 H 6,10 Cl 23,89% Gef. C 59,49 H 6,07 Cl 23,70%

1,5-Dibrom-3,3-di-[\beta-(p-hydroxyphenyl)-äthyl]-pentan (7). 400 mg Diol **5** wurden mit 10 ml 66-proz. Bromwasserstoffsäure in einem geschlossenen Rohr in Abwesenheit von Sauerstoff 1½ Std. auf 125° erhitzt. Die wässrige Säure wurde abgossen und der dickkölige Rückstand nach einmaligem Aufschütteln mit Wasser in 20 ml Äther aufgenommen. Nach Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen über Na₂SO₄ wurde der Äther verdampft, wobei ein gelbes Öl zurückblieb, welches nach einigen Stunden grösstenteils kristallisierte. Die Kristalle wurden mit einer kleinen Menge kaltem Chloroform angerieben und abfiltriert, Ausbeute 287 mg (57%), Smp. 125–132°. Kristallisation aus Essigester-Petroläther ergab *1,5-Dibrom-3,3-di-(p-hydroxyphenyl)-äthyl]-pentan* als farblose Mikrokristalle, Smp. 134–135,5°. – IR. (KBr): 2929 (*st*, OH), 1613 und 1603 (*m*), 1513 (*st*) cm⁻¹. NMR. (CD₃COCD₃): 7,95/S, 2 Pr (2 × OH); 7,04/D (*J* = 8), 4 Pr (4 × Ho); 6,69/D (*J* = 8), 4 Pr (4 × Hm); 3,7–3,3/sM, 4 Pr (2 × H1 und 2 × H5); 2,8–2,3/sM, 4 Pr (4 × Hβ); 2,3–1,9/sM, 4 Pr (2 × H2 und 2 × H4); 1,8–1,4/sM, 4 Pr (4 × Hα) δ (Hz). Nach Zusatz eines Tropfens Trifluoressigsäure verschwand das Singlett bei 7,95.

C₂₁H₂₆O₂Br₂ (470,27) Ber. C 53,64 H 5,57 Br 33,99% Gef. C 53,66 H 5,52 Br 33,50%

9-[\beta-Bromäthyl]-9-[\beta'-(p-hydroxyphenyl)-äthyl]-spiro[5,5]undeca-1,4-dien-3-on (8). 164 mg (0,349 mMol) Dibromid **7** wurden mit 54 mg (0,482 mMol) Kalium-*t*-butylat in 30 ml trockenem *t*-Butanol im Bombenrohr 3 Std. auf 170° erhitzt. Nach Verdampfung des *t*-Butanols wurde der Rückstand mit 10 ml Chloroform und 4 ml 2N NaOH aufgenommen und die Chloroformschicht abgetrennt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Chloroform verdampft und der Rückstand auf einer Silicagel-Säule mit Benzol-Essigester (5:2) chromatographiert. Alle Fraktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf Silicagel (Benzol-Essigester 1:1) geprüft und die Produktenthaltenden (Rf = 0,56) wurden vereinigt. Nach dem Eindampfen verblieben 50 mg (37%) Substanz. Eine Kristallisation aus Essigester-Petroläther ergab *9-[\beta-Bromäthyl]-9-[\beta'-(p-hydroxyphenyl)-äthyl]-spiro[5,5]undeca-1,4-dien-3-on* als farblose Mikrokristalle, Smp. 189,5–191,5°. – UV. (Äthanol): Max. 228 (19650), 238 (Schulter, 17670), 277 (2645) nm (ϵ). IR. (KBr): 3410 (*st*, OH), 1659 (*st*, C=O), 1614 (*st*, C=C) cm⁻¹. NMR. (100 MHz, CD₃COCD₃): 8,06/S, 1 Pr (OH); 7,34/D × D (*J* = 10, 1 × 1,7) und 7,25/D × D (*J* = 10, 1 × 1,7), 2 Pr (H1 und H5); 7,10/D (*J* = 4,5), 2 Pr (2 × Ho); 6,77/D (*J* = 4,5), 2 Pr (2 × Hm); 6,15/D (*J* = 10,1), 2 Pr (H2 und H4); 3,7–3,5/sM, 2 Pr (2 × Hβ); 2,7–2,4/sM, 2 Pr (2 × Hβ'); 2,2–2,0/sM, 2 Pr (2 × Hα); 1,8–1,5/sM, 10 Pr (2 × H6, 2 × H7, 2 × H9, 2 × H10 und 2 × Hα') δ (Hz).

C₂₁H₂₅O₂Br (389,35) Ber. C 64,78 H 6,47 Br 20,53% Gef. C 65,12 H 6,45 Br 20,65%

Diese Verbindung **8** (20 mg) ergab mit 1,1 Mol-Äq. Kalium-*t*-butylat in *t*-Butanol unter den gleichen Bedingungen und nach derselben Aufarbeitung 5 mg einer Verbindung vom Smp. 275–277°, die mit **9** identisch war (Misch-Smp. 275–277°, IR.-Spektren: deckungsgleich).

Trispiro[5.2.2.5.2.2]heneicosa-1,4,13,16-tetraen-3,15-dion (9). 92 mg (0,196 mMol) Dibromid **7** wurden mit 48 mg (0,43 mMol) Kalium-*t*-butylat und 30 ml trockenem *t*-Butanol 3 Std. im Bombenrohr auf 170° erhitzt. Nach Verdampfung des *t*-Butanols wurde der Rückstand mit 5 ml Chloroform und 3 ml Wasser aufgenommen. Die Chloroformschicht wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen (Na₂SO₄) und Verdampfen wurde das kristallisierte Produkt mit Äther angerieben und abfiltriert: 44 mg (72%), Smp. 274–277°. Kristallisation aus Chloroform-Petroläther ergab *Trispiro[5.2.2.5.2.2]heneicosa-1,4,13,16-tetraen-3,15-dion* als farblose breite Nadeln, Smp. 275,5–277°. – UV. (Äthanol): Max. 240,5 (43400) nm (ϵ). IR. (CHCl₃): 1666 (*st*), 1625 (*m*), 1660 (*w*) cm⁻¹. NMR. (CDCl₃): 7,02/D (*J* = 10), 4 Pr (H1, H5, H13 und H17); 6,20/D (*J* = 10), 4 Pr (H2, H4, H14 und H16); 1,60/S, 16 Pr (alle alicyclischen H) δ (Hz). NMR. (CF₃COOD): 7,75/D (*J* = 10), 4 Pr (H1, H5, H13 und H17); 6,68/D (*J* = 10) 4 Pr (H2, H4, H14 und H16); 1,82/S, 16 Pr (alle alicyclischen H) δ (Hz). – Das osmotrisch (Isopropanol) bestimmte Molekulargewicht war 316.

C₂₁H₂₄O₂ (308,40) Ber. C 81,78 H 7,84% Gef. C 81,83 H 7,72%

Ein Versuch, die Geschwindigkeit der Dienon-Phenol-Umlagerung von **9** in CF₃COOH quantitativ (durch NMR.-Messungen [9]) zu verfolgen, misslang, da schon zwischen 14 und 30 Std. (~10–20% Umlagerung) ein Umlagerungsprodukt aus der Lösung auszufallen begann.

Trispiro[5.2.2.5.2.2]heneicosa-3,15-dion (11). 100 mg **9** in 15 ml Äthanol wurden mit 50 mg 5-proz. Pd/C während 1 Std. hydriert. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit einer kleinen Menge Chloroform gewaschen. Abdampfen des Lösungsmittels und Sublimation des Rückstandes

bei 180°/0,01 Torr ergab 76 mg (74%) *Trispiro*[5.2.2.5.2.2]*heneicosa-3,15-dion*, Smp. 217–221° (im evakuierten und zugeschmolzenen Röhrcn, mit Sublimation bei 195°). – IR. (CHCl₃): 2920 (*st*), 2857 (*m*), 1708 (*st*, C=O), 1452 (*st*) cm⁻¹. NMR. (CDCl₃): 2,34/*T* (*J* = 6,5), 8 Pr (2 × H2, 2 × H4, 2 × H14 und 2 × H16); 1,70/*T* (*J* = 6,5), 8 Pr (2 × H1, 2 × H5, 2 × H13 und 2 × H17); 1,44/*bS*, 16 Pr (2 × H7, 2 × H8, 2 × H10, 2 × H11, 2 × H18, 2 × H19, 2 × H20 und 2 × H21) δ (Hz).

C₂₁H₃₂O₂ (316,47) Ber. C 79,70 H 10,19% Gef. C 79,39 H 10,12%

11 kristallisierte auch aus Dioxan-Wasser, aber das Produkt enthielt trotz Trocknen im Hochvakuum immer noch etwas Dioxan.

d,1-*Trispiro*[5.2.2.5.2.2]*heneicosa-3,15-diol* (**12**). 76 mg **11** wurden mit einem grossen Überschuss an LiAlH₄ in 20 ml kochendem Tetrahydrofuran unter Rühren reduziert. Das überschüssige Reagens wurde zuerst mit Essigester, dann mit Wasser zerstört, die Lösung filtriert, getrocknet (Na₂SO₄) und eingedampft. Kristallisation aus Methanol-Wasser ergab 58 mg (75%) d,1-*Trispiro*[5.2.2.5.2.2]*heneicosa-3,15-diol* als kleine farblose Nadein, Smp. 254–263° (mit Sublimation). – IR. (KBr): 3390 (*st*, OH), 2933 (*st*), 2865 (*st*), 1430 (*m*) cm⁻¹. NMR. (CF₃COOH): 5,14/*S*, 2 Pr (H3 und H15); 1,67/*bM*, 32 Pr (alle aliphatischen H) δ (Hz).

C₂₁H₃₆O₂ (320,50) Ber. C 78,69 H 11,32% Gef. C 78,83 H 11,11%

Trispiro[5.2.2.5.2.2]*heneicosan* (**13**). 50 mg **12** wurden über Nacht in 20 ml Benzol mit 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure in einem Wasserabscheider erhitzt. Nach Abdampfen des Benzols wurde der Rückstand mit Äther und 1N NaOH aufgenommen, die ätherische Phase abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen (Na₂SO₄) und Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in Chloroform gelöst und zusammen mit etwas Silicagel vom Lösungsmittel befreit (Abdampfen). Das mit dem Kohlenwasserstoff behaftete Silicagel wurde auf eine Silicagel-Säule gegeben und das Ganze mit Petroläther eluiert. Die gesammelten kristallisierenden Fraktionen wurden mit 10-proz. Pd/C in 15 ml Äthanol während 2 Std. hydriert. Nach dem Entfernen des Katalysators und des Lösungsmittels und nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol erhielt man 2 mg *Trispiro*[5.2.2.5.2.2]*heneicosan* als plättchenförmige Kristalle (Smp. 156–159°), die mit denen einer authentischen [10] Probe von **13** nach Massenspektrum und Misch-Smp. identisch waren.

d,1-7,7'-*Diacetoxy-3,3'-spiropibenzuberan* (**14a**). 100 mg **9** wurden in 1 ml Acetanhydrid suspendiert und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure behandelt, wobei nach einigem Umschwenken eine klare hellrote Lösung entstand, welche man über Nacht stehen liess. Das während dieser Zeit gebildete kristalline Produkt wurde abfiltriert und aus Chloroform-Methanol umkristallisiert: Ausbeute 100 mg (79%) d,1-7,7'-*Diacetoxy-3,3'-spiropibenzuberan* als farblose Mikrokristalle, Smp. 166–169°. – UV. (Äthanol): Max. 266 (1600), 272,5 (1800) nm (*ε*). IR. (CHCl₃): 2943 (*st*), 1756 (*st*, C=O), 1611 (*m*), 1607 (*m*), 1498 (*st*) cm⁻¹. NMR. (CDCl₃): 7,04/*D* (*J* = 8,5), 2 Pr, und 6,73/*D* (*J* = 8,5), 2 Pr (H8, H8', H9 und H9'); 6,78/*S*, 2 Pr (H6, H6'); 2,74/*T* (*J* = 5), 8 Pr (2 × H1, 2 × H5, 2 × H1' und 2 × H5'); 2,25/*S*, 6 Pr (2 × COCH₃); 1,62/*T* (*J* = 5), 8 Pr (2 × H2, 2 × H4, 2 × H2' und 2 × H4') δ (Hz).

C₂₅H₂₈O₄ (392,47) Ber. C 76,50 H 7,19% Gef. C 76,33 H 7,28%

d,1-7,7'-*Dihydroxy-3,3'-spiropibenzuberan* (**14b**). 50 mg Diacetat **14a** wurden in 2 ml Äthanol suspendiert, mit 5 ml 2N Natronlauge versetzt und erwärmt bis eine klare Lösung entstand. Nach 12 Std. wurde angesäuert und das ausgefallene Kristallinat abfiltriert. Nach zweimaliger Kristallisation aus Aceton erhielt man 12 mg (30%) d,1-7,7'-*Dihydroxy-3,3'-spiropibenzuberan* als farblose Mikrokristalle, Smp. 297–301°.

C₂₁H₂₄O₂ (308,40) Ber. C 81,78 H 7,84% Gef. C 81,77 H 7,97%

GUARESCHI-Reaktion zwischen 1,5-Di-(*p*-hydroxyphenyl)-pentan-3-on (**1b**) und Cyanessigester. Eine Lösung von 4,66 g **1b** [16] (Sdp. 220–24°/0,01 Torr) in 20 ml trockenem Methanol wurde mit trockenem Ammoniak bei 0° gesättigt, mit 3,87 g Cyanessigester versetzt und 6 Tage bei 0° stengelassen. Nach Verdampfung des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit warmem Eisessig zerrieben und die unlösliche Substanz abfiltriert (1,47 g; 27%). Kristallisation (fast quantitativ) aus Äthanol-Wasser ergab [1,5-Di-(*p*-hydroxyphenyl)-pent-3-yliden]-cyanacetamid (**2b**) als kleine Plättchen, Smp. 194–197°. – IR. (KBr): 3436 (*st*, OH), 3226 (*st*, NH), 2267 (*w*, C≡N), 1678 (*st*, C=O), 1618 (*m*), 1605 (*m*), 1592 (*m*), 1519 (*st*) cm⁻¹.

C₂₀H₂₀O₃N₂ (336,38) Ber. C 71,41 H 5,99 N 8,33% Gef. C 71,41 H 6,03 N 8,30%

*5-Carbomethoxy-3-cyano-4,4-di- $[\beta$ -(*p*-hydroxyphenyl)-äthyl]-piperidin-2,6-dion (3c).* Zu einer Lösung von 250 mg **2b** in 5 ml trockenem Methanol, das 39 mg Natrium enthielt, gab man 100 mg Malonsäure-dimethylester. Nach 3stdg. Erhitzen wurde die Lösung gekühlt, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angesäuert und bei reduziertem Druck eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther und Wasser aufgenommen und die ätherische Schicht abgetrennt, getrocknet und verdampft. Das zurückgebliebene Öl kristallisierte teilweise nach einigen Stunden und wurde hierauf mit einer kleinen Menge Äthanol zerrieben. Filtration (150 mg) und Kristallisation aus Äthanol-Wasser ergab *5-Carbomethoxy-3-cyano-4,4-di- $[\beta$ -(*p*-hydroxyphenyl)-äthyl]-piperidin-2,6-dion* als farblose Mikrokristalle, Smp. 182–187° (Zers). – IR. (KBr): 3419 (*st*), 3223 (*st*), 3117 (*st*), 1760 (*st*, C=O), 1738 (*st*, C=O), 1712 (*st*, C=O), 1617 (*m*), 1600 (*m*), 1516 (*st*) cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{N}_2$ (436,45) Ber. C 66,04 H 5,54 N 6,42% Gef. C 66,28 H 5,68 N 6,30%

*β -Hydroxy- β , β -di- $[\beta'$ -(*p*-methoxyphenyl)-äthyl]-propionsäure-methylester (15).* Zu einer Lösung von 12,52 g **1a** [8] (Smp. 52–53°) in 150 ml trockenem Äther und 8,24 g Zinkwolle wurde unter Rühren tropfenweise 11,64 ml Bromessigsäure-methylester gegeben. Nach den ersten paar Tropfen wurde die REFORMATZKI-Reaktion mit einem Kristall Jod eingeleitet. Die Lösung wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht, gekühlt und durch Zutropfen von 140 ml 10-proz. eiskalter Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt, mit 10-proz. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Produkt **15** liess sich aus Chloroform-Petroläther und anschliessend aus Äthanol-Wasser als farblose Nadeln kristallisieren; Ausbeute 12 g (76%), Smp. 74–75,5°. – IR. (CCl_4): 3548 (*w*, OH), 1723 (*st*, C=O), 1616 (*m*), 1586 (*w*), 1513 (*st*) cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 6,96/*D* (*J* = 9), 4 Pr (4 \times Ho); 6,63/*D* (*J* = 9), 4 Pr (4 \times Hm); 3,69/*S*, 6 Pr (2 \times OCH_3); 3,65/*S*, 3 Pr (OCH_3); 3,23/*bS*, 1 Pr (OH); 2,8–2,4/*sM*, 6 Pr (2 \times H α und 4 \times H β'); 1,9–1,5/*sM*, 4 Pr (4 \times H α') δ (Hz).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_5$ (372,44) Ber. C 70,94 H 7,58% Gef. C 70,93 H 7,35%

Dehydratisierung von 12,95 g **15** in 22 ml Pyridin mit 4,49 ml Phosphoroxchlorid auf einem Wasserbad während 1½ Std. ergab ein Produkt als hellgelbes Öl (Sdp. 195–212°/0,01 Torr, Kugelrohr), dessen IR.-Spektrum Banden bei 1740 (*st*) und 1722 (*st*) enthielt. Vermutlich deuten diese Banden auf die Anwesenheit der beiden doppelbindungsomeren Dehydratisierungsprodukte hin.

*Reaktion von β -(*p*-Methoxyphenyl)-äthylalkohol mit Thionylchlorid.* Nach ANSELL & GADSBY [17] behandelte man eine Lösung von 52,12 g β -(*p*-Methoxyphenyl)-äthylalkohol in 57 ml Benzol mit 50 g Thionylchlorid. Bei der Aufarbeitung destillierten nur 11 g, bevor eine beginnende Zersetzung bei 126°/10 Torr den Unterbruch der Destillation nötig machte. Der langsam erstarrende Rückstand ergab aus Äthanol 30 g (50%) grosse farblose Platten von *d,l*-Di- $[\beta$ -(*p*-methoxyphenyl)-äthyl]-sulfit (**16**), Smp. 42–43°. Beim längeren Aufbewahren zersetzte sich das Produkt unter Entwicklung von SO_2 . – IR. (CCl_4): 1616 (*m*), 1586 (*w*), 1512 (*st*) cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 7,03/*D* (*J* = 9), 4 Pr (4 \times Ho); 6,70/*D* (*J* = 9), 4 Pr (4 \times Hm); 3,93/*DxT* (*J* = 7,5, *J* = 2; mit weiteren Aufspaltungen), 4 Pr (4 \times H α); 3,70/*S*, 6 Pr (2 \times OCH_3); 2,78/*T* (*J* = 7,5), 4 Pr (4 \times H β) δ (Hz). – Das osmometrisch bestimmte Molekulargewicht war 373.

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{S}$ (350,36) Ber. C 61,70 H 6,33 S 9,14 Gef. C 61,99 H 6,44 S 10,05

SUMMARY

A complex trispiro-bisdienone has been made available through a relatively simple series of reactions.

By double dearomatization (Ar₁6-participation) 1,5-dibromo-3,3-di- $[\beta$ -(*p*-hydroxyphenyl)-ethyl]-pentane (**7**) has been converted into trispiro[5.2.2.5.2.2]heneicosane 1,4,13,16-tetraene-3,15-dione (**9**), the structure of which has been proven by conversion into the known trispiro[5.2.2.5.2.2]heneicosane (**13**), and by a double dienone-phenol rearrangement to 7,7'-Diacetoxy-3,3'-spirobibenzosuberane (**14a**).

The single dearomatization of the same dibromide **7** yielded 9- $[\beta$ -bromoethyl]-9- $[\beta'$ -(*p*-hydroxyphenyl)-ethyl]-spiro[5.5]undeca-1,4-dien-3-one (**8**), which was also cyclized to the trispiro-bisdienone **9**.

The starting material for the dearomatizations (7) has been synthesized from 1,5-di-(*p*-methoxyphenyl)-pentan-3-one (1a) *via* a modified GUARESCHI synthesis, followed by mild hydrolysis with decarboxylation, lithium-aluminium hydride reduction, and finally treatment with hydrobromic acid.

Some spectral properties of the dienones are discussed and some side-reactions are mentioned.

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. WINSTEIN & R. BAIRD, J. Amer. chem. Soc. 79, 756 (1957).
- [2] A. S. DREIDING, Helv. 40, 1812 (1957).
- [3] R. BAIRD & S. WINSTEIN, J. Amer. chem. Soc. 79, 4238 (1957); R. BARNER, A. S. DREIDING & H. SCHMID, Chemistry & Ind. 1958, 1437; S. DORLING & J. HARLEY-MASON, *ibid.* 1959, 1551; S. MASAMUNE, J. Amer. chem. Soc. 83, 1009 (1961).
- [4] S. WINSTEIN, R. HECK, S. LAPPORTE & R. BAIRD, Experientia 12, 138 (1956).
- [5] I. GUARESCHI, Atti R. Accad. Sci. Torino 36, 443 (1900–1901).
- [6] F. B. THOLE & J. F. THORPE, J. chem. Soc. 99, 422 (1911).
- [7] S. M. McELVAIN & D. H. CLEMENS, J. Amer. chem. Soc. 80, 3915 (1958).
- [8] W. BORSCHKE, Ber. deutsch. chem. Ges. 45, 46 (1912).
- [9] G. FARGES & A. S. DREIDING, Helv. 49, 552 (1966).
- [10] H. A. P. DE JONGH & H. WYNBERG, Tetrahedron 20, 2553 (1964).
- [11] W. v. PHILIPSBORN, Habilitationsarbeit, Universität Zürich, 1962.
- [12] L. J. HAYNES, K. L. STUART, D. H. R. BARTON & G. W. KIRBY, Proc. chem. Soc. 1964, 261.
- [13] K. BERNAUER, Helv. 46, 1783 (1963); M. P. CAVA, K. NOMURA, R. H. SCHLESSINGER, K. T. BUCK, B. DOUGLAS, R. F. RAFFAUF & J. A. WEISBACH, Chemistry & Ind. 1964, 282.
- [14] J. G. PRITCHARD & P. C. LAUTERBUR, J. Amer. chem. Soc. 83, 2105 (1961).
- [15] A. C. COPE & E. M. HANCOCK, Org. Synth. 25, 46 (1945).
- [16] W. BORSCHKE, Ber. deutsch. chem. Ges. 52, 2078 (1919).
- [17] M. F. ANSELL & B. GADSBY, J. chem. Soc. 1959, 2995.

5. Fluoreszierende Stoffe aus Roten Waldameisen der Gattung *Formica* (*Ins. Hym.*)

5. Mitteilung [1]

Isolierung von Lumazin-Derivaten aus Ameisenmännchen

von G. H. Schmidt¹⁾ und M. Viscontini²⁾

(7. XI. 66)

Bisher haben wir über fluoreszierende Stoffe aus Waldameisenmännchen, die zu den Pterinen und Flavinen gehörten, berichtet [1] [2]. Unsere Analysen ergaben jedoch, dass bei diesen fluoreszierenden Stoffen auch eine Reihe von Lumazinderivaten vertreten sind, und so beschreiben wir nachstehend die Isolierung von sechs Substanzen dieser Stoffklasse.

MASUDA [3] hat als erster Lumazinderivate in der Natur gefunden, indem er aus der Hefe *Eremothecium ashbyii* das 8-Ribityl-6-methyl-7-oxo-7,8-dihydrolumazin (IV)

¹⁾ Institut für angewandte Zoologie der Universität Würzburg.

²⁾ Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.