

# Darstellung hochsubstituierter Aromaten über Diels-Alder-Reaktionen mit 2H-Pyran-2-onen

Thomas Ziegler<sup>1a)</sup>, Marcus Layh<sup>1b)</sup> und Franz Effenberger\*

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 30. Januar 1987

Acetylderivate reagieren mit 2H-Pyran-2-onen ( $\alpha$ -Pyronen) 1 als Dien-Komponenten primär zu Diels-Alder-Cycloadditionsprodukten, die sofort unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu Benzolderivaten aromatisieren. So werden mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2a) Phthalsäure-dimethylester 3 und mit Acetylenbis(phosphonsäure-dimethylester) (2b) 1,2-Phenylbis(phosphonsäure-dimethylester) 8 erhalten. 1-(Dimethylamino)-1-methoxyethen (9) sowie 2,3-Pentadiendisäure-dimethylester (11) bilden mit 1 regioselektiv *N,N*-Dimethylaniline 10 sowie isomere Homophthalsäure-Derivate 12. Aus 1,4-Benzochinon (13) und 1 entstehen in Gegenwart von Acetanhydrid und Pd/C Naphthochinone 14. Hydroxy-2H-pyran-2-one 4 lassen sich über ihre Trimethylsilyl-ether 6 mit 2a zu den (Trimethylsilyloxy)phthalsäure-dimethylestern 7 umsetzen, deren säurekatalysierte Hydrolyse glatt zu den Phenolen 5 führt.

Zur Darstellung hochsubstituierter Aromaten und Heterocyclen über Diels-Alder-Reaktionen wurden schon vielfach 2H-Pyran-2-one als Dienkomponente eingesetzt<sup>2)</sup>. Diese bieten gegenüber normalen Dienen den Vorteil, daß aus den primär gebildeten Cycloadditionsprodukten meist spontan  $\text{CO}_2$  abgespalten wird, so daß mit Acetylderivaten als Dienophile direkt die entsprechenden Aromaten bzw. Heteroaromaten als Reaktionsprodukte anfallen. Über Enol-ether-Acylierungen mit Malonyldichlorid sind die in 6-Position unsubstituierten Hydroxy-2H-pyran-2-one leicht zugänglich geworden, die sich als potentielle Diene besonders für die Darstellung interessanter Phenole anbieten<sup>3)</sup>.

Nach Untersuchungen über Reaktivität und Selektivität von 2H-Pyran-2-onen bei Diels-Alder-Reaktionen in Abhängigkeit von den Substituenten<sup>4)</sup> beschreiben wir in der vorliegenden Mitteilung die Synthese von Aromaten mittels  $\alpha$ -Pyronen.

## Umsetzungen von 2H-Pyran-2-onen 1 mit Acetylendicarbonsäureestern 2

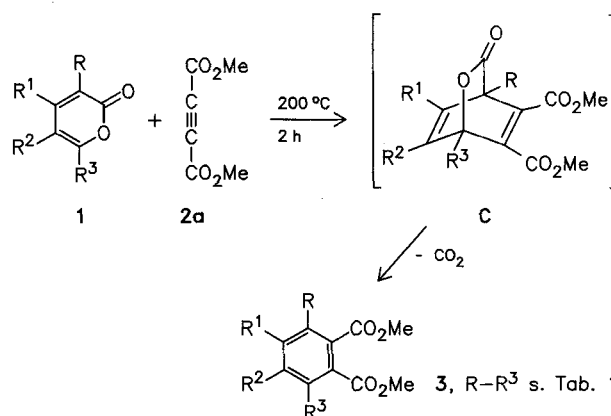
Bei der Umsetzung von substituierten  $\alpha$ -Pyronen 1 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2a) ohne Lösungsmittel bei 200°C haben wir – meist in guten Ausbeuten – die entsprechenden Phthalsäure-dimethylester 3 erhalten (Tab. 1), konnten jedoch in keinem Fall ein Cycloadditionsprodukt C unter den angewandten Bedingungen abfangen.

Da häufig die Phenole selbst und nicht ihre Methylether erwünscht sind, haben wir zunächst untersucht, inwieweit sich die Cycloadditionen auch mit Hydroxy-2H-pyran-2-onen 4 durchführen lassen. Alder et al.<sup>5)</sup> beschrieben die Umsetzung von 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on (4j) mit Acetylendicarbonsäure-diethylester zum entsprechend

## Syntheses of Highly Substituted Benzenes via Diels-Alder Reactions with 2H-Pyran-2-ones

The 2H-pyran-2-ones ( $\alpha$ -pyrones) 1 react as dienes in Diels-Alder reactions with acetylene derivatives. The primarily formed cycloadducts immediately aromatize to benzenes by  $\text{CO}_2$  elimination. Thus, methyl acetylenedicarboxylate (2a) gives dimethyl phthalates 3, and methyl acetylenediphosphonate (2b) gives dimethyl 1,2-phenylenediphosphonates 8. The reactions of 1-(dimethylamino)-1-methoxyethene (9) with 1 regioselectively produce *N,N*-dimethylanilines 10 and isomeric homophthalate derivatives 12. Naphthoquinones 14 could be generated from 1,4-benzoquinone (13) and 1 in the presence of acetic anhydride and Pd/C. Hydroxy-2H-pyran-2-ones 4 react via their trimethylsilyl ether 6 analogously with 2a to give dimethyl (trimethylsilyloxy)phthalates 7 which are easily converted to phenols 5 by acid-catalyzed hydrolysis.

substituierter Phthalsäure-Derivat, konnten es jedoch nicht isolieren; erst nach saurer Hydrolyse der Estergruppe erhielten sie unter gleichzeitiger Decarboxylierung 3-Hydroxy-5-methylbenzoesäure.



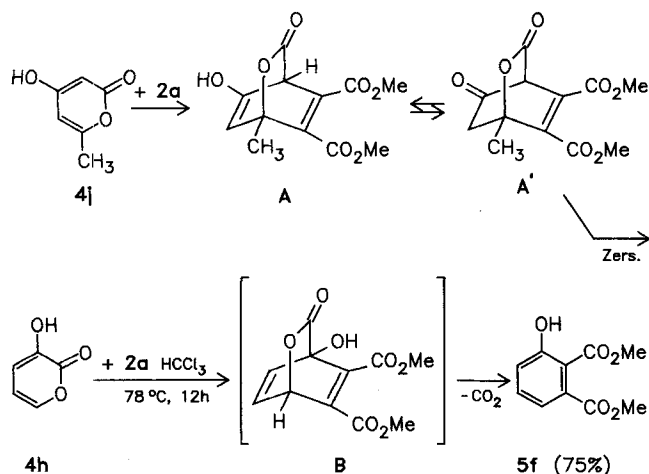
Wir konnten jetzt bei der Umsetzung von 4j mit 2a (2h, 200°C) den gewünschten 5-Hydroxy-3-methylphthalsäure-dimethylester (5h) ( $\text{R}, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^1 = \text{OH}, \text{R}^3 = \text{CH}_3$ ) – allerdings nur in Spuren – neben beträchtlichen Mengen an nicht näher untersuchten Zersetzungsprodukten gaschromatographisch nachweisen. Dagegen setzt sich 3-Hydroxy-2H-pyran-2-on (4h) mit 2a bereits in siedendem Chloroform mit 78% Ausbeute zu 3-Hydroxyphthalsäure-dimethylester (5f) um. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Hydroxypyronen 4h und 4j kann über ein Keto-Enol-

Tab. 1. Phthalsäure-dimethylester **3** aus 2H-Pyran-2-onen **1** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) (Reaktionsbedingungen 2 h bei 200°C)

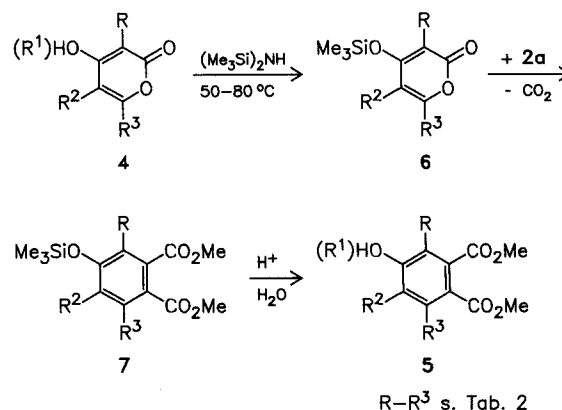
2H-Pyran-2-one	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Produkte	Ausb. %	(Lit.)
<u>1a</u>	H	H	H	H	<u>3a</u>	84	
<u>1b</u>	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	<u>3b</u>	92	
<u>1c</u>	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	<u>3c</u>	95	
<u>1d</u>	H	H	CO <sub>2</sub> Me	H	<u>3c</u>	98	(59) <sup>2d)</sup>
<u>1e</u>	H	H	H	CO <sub>2</sub> Me	<u>3b</u>	88	(58) <sup>2e)</sup>
<u>1f</u>	H	OMe	H	CO <sub>2</sub> Me	<u>3d</u>	70	
<u>1g</u>	H	Me	CO <sub>2</sub> Et	Me	<u>3e</u>	96	(-) <sup>a)</sup>
<u>1h</u>	OMe	H	H	H	<u>3f</u>	96	(74) <sup>22)</sup>
<u>1i</u>	H	OMe	H	H	<u>3g</u>	83	
<u>1j</u>	H	OMe	H	Me	<u>3h</u>	90	(-) <sup>b)</sup>
<u>1k</u>	H	OMe	Me	H	<u>3i</u>	97	
<u>1l</u>	Me	OMe	H	H	<u>3j</u>	94	
<u>1m</u>	Et	OMe	H	H	<u>3k</u>	92	
<u>1n</u>	H	Me	H	OMe	<u>3l</u>	quant.	
<u>1o</u>	H	OMe	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		<u>3m</u>	84	
<u>1p</u>	H	OMe	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		<u>3n</u>	86	
<u>1q</u>	H	OMe	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		<u>3o</u>	94	
<u>1r</u>	H	OMe	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -		<u>3p</u>	88	
<u>1s</u>	Br	OMe	H	Me	<u>3q</u>	40	

a,b) Mit Acetylendicarbonsäure-diethylester nach <sup>a)</sup>Lit.<sup>6)</sup> und <sup>b)</sup>Lit.<sup>21)</sup> jeweils keine Isolierung des entsprechenden Phthalsäure-diethylesters.

Gleichgewicht im Falle des primären Cycloadditionsproduktes von **4j** erklärt werden, in dem das tautomere Keton **A'** offensichtlich bevorzugt vorliegt: Dieses Keton **A'** kann aber nicht unter Aromatisierung decarboxylieren und geht daher andere Folgereaktionen ein. Das aus **4h** entstehende Cycloadditionsprodukt **B** kann nicht tautomerisieren und decarboxyliert leicht zu **5f**.



Nachdem die Trimethylsilylgruppe eine leicht abspaltbare OH-Schutzgruppe ist, haben wir die 4-Hydroxy-2H-pyran-2-one **4** zunächst in die entsprechenden Trimethylsilylether **6** übergeführt. Diese gehen mit **2a** eine Cycloaddition zu den Trimethylsiloxy-substituierten Phthalsäureestern **7** ein, die sich säurekatalysiert glatt zu den Phenolen **5** hydrolysieren lassen.



Tab. 2. Hydroxyphthalsäure-dimethylester **5** aus Hydroxy-2H-pyran-2-onen **1** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) nach der „Silyl-Eintopfmethode“

Hydroxy-2H pyran-2-on	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Produkte -phthalsäure-dimethylester	Ausb. <sup>a)</sup> %
<u>4h</u>	OH	H	H	H	<u>5f</u> 3-Hydroxy-	44
<u>4j</u>	H	OH	H	Me	<u>5h</u> 5-Hydroxy-3-methyl-	72
<u>4k</u>	H	OH	Me	H	<u>5i</u> 4-Hydroxy-5-methyl-	63
<u>4l</u>	Me	OH	H	H	<u>5j</u> 4-Hydroxy-3-methyl-	84
<u>4t</u>	H	OH	Et	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<u>5r</u> 4-Ethyl-5-hydroxy-3-propyl-	83
<u>4o</u>	H	OH	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -		<u>5m</u> 5-Hydroxy-3,4-propandiy1-	82
<u>4u</u>	H	OH	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -		<u>5s</u> 3,4-Hexandiy1-5-hydroxy-	68
<u>4v</u>	H	OH	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -		<u>5t</u> 5-Hydroxy-3,4-nonandiy1-	33
<u>4w</u>	H	OH	H	CO <sub>2</sub> H	<u>5u</u> 5-Hydroxybenzol-1,2,3-tricarbonsäure-1,2-dimethylester	34
<u>4x</u>	H	OH	H	CO <sub>2</sub> Me	<u>5v</u> 5-Hydroxybenzol-1,2,3-tricarbonsäure-trimethylester	48

<sup>a)</sup> Über drei Stufen: **4** → **6** → **7** → **5**.

Bei Verwendung von Hexamethyldisilazan als Silylierungsmittel kann die Reaktionsfolge von **4** über **6** und **7** zu **5** auch als „Eintopfreaktion“ mit Gesamtausbeuten bis zu 84% durchgeführt werden. Die Verbindungen **6** sind als Synthesebausteine dem Danishefsky-Dien [1-Methoxy-3-(trimethylsiloxy)-1,3-butadien]<sup>6a,b)</sup> vergleichbar; sie bieten darüber hinaus den Vorteil der Substituentenvariabilität, der leichteren Zugänglichkeit und der unproblematischeren Handhabung.

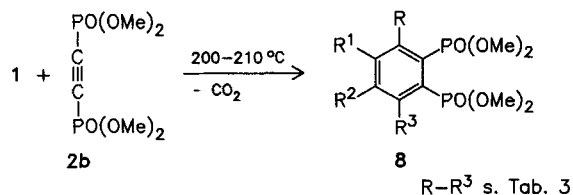
Die beschriebene Methode mit Trimethylsilylschutzgruppen kann auch auf die 5,6-Hexandiy1- (**4u**) und 5,6-Nonan-

diyl-4-hydroxy-2H-pyran-2-one (**4v**) erfolgreich angewandt werden – die entsprechenden 4-Methoxy-Derivate setzen sich mit **2a** unter den angegebenen Bedingungen nicht um – sowie auf die 4-Hydroxy-2H-pyran-2-on-carbonsäuren bzw. -carbonsäureester **4w** bzw. **4x**.

### Umsetzungen von 2H-Pyran-2-onen **1** mit Acetylenbis(phosphonsäure-dimethylester) (**2b**)

Seyferth et al.<sup>7a)</sup> berichten über die Umsetzung von Acetylenbis(phosphonsäure-diethylester) mit Dienen, Kyba et al.<sup>7b)</sup> konnten zeigen, daß dieses Acetylen-Derivat mit 2H-Pyran-2-on (**1a**) in guten Ausbeuten zu 1,2-Phenylbis(phosphonsäure-diethylester) reagiert.

Da Arylphosphonsäureester in zunehmendem Maße interessieren, jedoch häufig nicht einfach herzustellen sind<sup>8)</sup>, haben wir ihre Synthese über die Cycloaddition von substituierten  $\alpha$ -Pyronen mit **2b** ausführlich untersucht.



Tab. 3. 1,2-Phenylenebis(phosphonsäure-dimethylester) **8** aus 2H-Pyran-2-onen **1** und Acetylenbis(phosphonsäure-dimethylester) (**2b**) (Reaktionstemp. 200°C)

2H-Pyran-2-on	Reakt.-zeit [h]	1,2-phenylenebis(phosphonsäure-dimethylester)	Ausb. (%)
<b>1b</b> R=CO <sub>2</sub> Me	4	a)	
<b>1d</b> R <sup>2</sup> =CO <sub>2</sub> Me	1	<b>8c</b> 4-Methoxycarbonyl-	74
<b>1h</b> R=OMe	1	<b>8f</b> 3-Methoxy-	90
<b>1j</b> R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>3</sup> =Me	3 <sup>b)</sup>	c)	
<b>1k</b> R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>2</sup> =Me	4	<b>8i</b> 4-Methoxy-5-methyl-	62
<b>1l</b> R=Me, R <sup>1</sup> =OMe	4	<b>8j</b> 4-Methoxy-3-methyl-	79

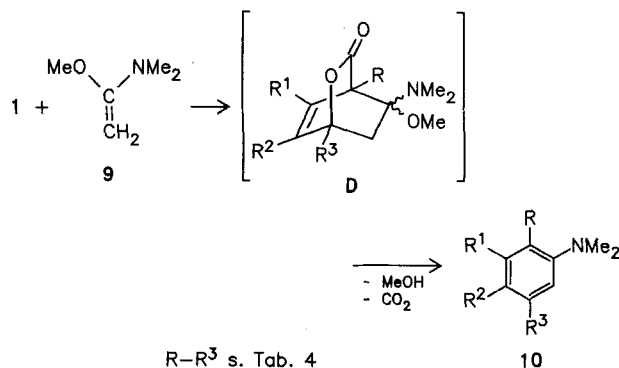
a) Zersetzung von **1b**. – b) Bei 210°C. – c) 50% Umsatz zu 5-Methoxy-3-methyl-1,2-phenylenebis(phosphonsäure-dimethylester) (**8h**) nach GC, jedoch keine Trennung von Edukten und Polymeren möglich.

Tab. 3 ist zu entnehmen, daß die Cycloaddition von **1a** mit **2b** nur mit reaktiven und doch genügend stabilen Pyronen **1** erfolgreich abläuft, da die Pyrone **1** die erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen überstehen müssen.

### Umsetzungen von 2H-Pyran-2-onen **1** mit 1-(Dimethylamino)-1-methoxyethen (**9**)

Das elektronenreiche Phenylacetylen sowie die noch elektronenreicheren Inamine gehen mit  $\alpha$ -Pyronen Diels-Alder-Reaktionen mit „inversem“ Elektronenbedarf ein<sup>4,2)</sup>.

Unsere Versuche, Acceptor-substituierte  $\alpha$ -Pyrone, wie z.B. 2-Oxo-2H-pyran-5-carbonsäure-methylester (**1d**), mit Ethoxyacetylen umzusetzen, ergaben auch nach langen Reaktionszeiten nur geringe Ausbeuten (< 10%) an substituierten Benzolen, so daß wir diese Reaktionen nicht weiter verfolgt haben. Dagegen sind Donor-substituierte Olefine für Diels-Alder-Reaktionen mit „inversem“ Elektronenbedarf besonders gut geeignet<sup>21,9)</sup>; Keten-acetale z.B. als besonders elektronenreiche Olefine gehen mit  $\alpha$ -Pyronen Cycloadditionen ein, eine Aromatisierung durch nachfolgende Abspaltung von Alkohol und CO<sub>2</sub> erfolgt jedoch nur unter drastischen Bedingungen<sup>2a)</sup>.



Tab. 4. N,N-Dimethylaniline **10** aus 2H-Pyran-2-onen **1** und 1-(Dimethylamino)-1-methoxyethen (**9**)  
Methode A: in Benzol unter Rückfluß – Methode B: 20 h bei 200°C im Bombenrohr

2H-Pyran-2-one	Methode	Reakt.-zeit h	Produkte	Ausb. %
<b>1b</b> R=CO <sub>2</sub> Me	A	4	keine Umsetzung	
<b>1c</b> R <sup>1</sup> =CO <sub>2</sub> Me	A	4	<b>10b</b> 3-(Dimethylamino)benzoesäure-methylester	25
<b>1d</b> R <sup>2</sup> =CO <sub>2</sub> Me	A	2	<b>10c</b> 4-(Dimethylamino)benzoesäure-methylester	58
<b>1e</b> R <sup>3</sup> =CO <sub>2</sub> Me	A	4	<b>10b</b>	10
<b>1a</b>	A	5	<b>10a</b> N,N-Dimethylanilin	49
<b>1h</b> R=OMe	A	6	keine Umsetzung	
<b>1f</b> R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>3</sup> =CO <sub>2</sub> Me	B	20	<b>10d</b> 3-(Dimethylamino)-5-methoxy-benzoesäure-methylester	68
<b>1j</b> R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>3</sup> =Me	B	20	<b>10e</b> 3-Methoxy-5-methyl-N,N-dimethylanilin a)	30
<b>1k</b> R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>2</sup> =Me	B	20	<b>10f</b> 3-Methoxy-4-methyl-N,N-dimethylanilin a)	93
<b>1l</b> R=Me, R <sup>1</sup> =OMe	B	20	<b>10g</b> 3-Methoxy-2-methyl-N,N-dimethylanilin a)	39
<b>1s</b> R=Br, R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>3</sup> =Me	B	20	<b>10e</b>	10

a) Isomerenzuordnung mittels <sup>1</sup>H-NMR.

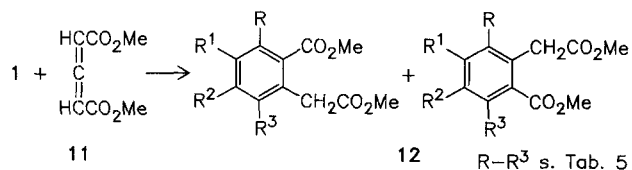
Bei den reaktiveren Keten-O,N-acetalen<sup>10)</sup> sollte dagegen nach erfolgter Cycloaddition eine Eliminierung von Alkohol oder Amin erleichtert sein, was zwangsläufig auch die wei-

tere CO<sub>2</sub>-Abspaltung und damit die Aromatisierung begünstigen würde. Diese Annahme konnte experimentell voll bestätigt werden. Bei der Umsetzung der  $\alpha$ -Pyrone **1** mit 1-(Dimethylamino)-1-ethoxyethen (**9**) in siedendem Benzol (Methode A) oder im Bombenrohr bei 200°C (Methode B) erhielten wir direkt die *N,N*-Dimethylaniline **10**; bicyclische Zwischenverbindungen **D** konnten in keinem Fall nachgewiesen werden.

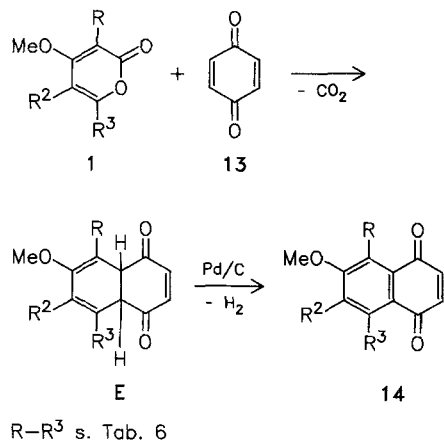
Die ausgeprägte Regioselektivität von **1** bei der Umsetzung mit **9** läßt sich mittels der Grenzorbitalmethode gut deuten<sup>4)</sup>. Eine Ausnahme stellt lediglich das 4-(Methoxycarbonyl)pyran **1c** dar, bei dem laut Rechnung<sup>4)</sup> die umgekehrte Orientierung zu erwarten gewesen wäre. Aus den Zwischenverbindungen **D** können im Prinzip durch Abspaltung von Methanol Dimethylaniline **10** und durch Abspaltung von Dimethylamin Anisolderivate entstehen. Da wir praktisch ausschließlich Aniline **10** isoliert haben, nehmen wir an, daß — wie bei *O,N*-Acetalstrukturen üblich — diese Eliminierungen nach einem E<sub>1</sub>-Mechanismus erfolgen, wobei die kationische Zwischenstufe durch den Dimethylaminorest besser stabilisiert wird.

### Umsetzungen von 2*H*-Pyran-2-onen **1** mit einem Allendicarbonsäureester **11** sowie mit *p*-Benzochinon (**13**)

2,3-Pentadiendisäure-dimethylester (**11**) läßt sich wie die Acetylendicarbonsäureester mit dem Danishefsky-Dien [1-Methoxy-3-(trimethylsilyloxy)butadien] umsetzen<sup>6b)</sup>. Mit  $\alpha$ -Pyronen **1** als Dien-Komponente erhält man die entsprechend substituierten isomeren Homophthalsäure-Derivate **12** die als Vorstufen zu Synthesen von Naturstoffen<sup>2c,11)</sup> von Interesse sind.



Die Regioselektivität der Additionen von **11** an  $\alpha$ -Pyrone **1** erweist sich als außerordentlich hoch (Tab. 5), trotzdem ist diese Reaktion für eine präparative Anwendung nur in



Tab. 5. Homophthalsäure-dimethylester **12** aus 2*H*-Pyran-2-onen **1** und 2,3-Pentadiendisäure-dimethylester (**11**)  
Methode A: 2 h bei 200°C — Methode B: bei 140°C in *m*-Xylol

2 <i>H</i> -Pyran-2-on	Methode	Reakt.-zeit h	Produkte proz. Isomeren- verhältnis <sup>a)</sup>	Ausb. %
<b>1b</b> R=CO <sub>2</sub> Me	A		Zersetzung	
	B	16	Zersetzung	
<b>1d</b> R <sup>2</sup> =CO <sub>2</sub> Me	A		<b>12a</b> + <b>12b</b> <b>12a</b> : <b>12b</b> = 83:17	38
<b>1h</b> R=OMe	A		<b>12c</b>	97
<b>1j</b> R <sup>1</sup> =OMe R <sup>3</sup> =Me	A		keine Umsetzung	
	B	66	keine Umsetzung	
<b>1k</b> R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>2</sup> =Me	A		Produktgemisch	
	B	40	<b>12d</b> + <b>12e</b> <b>12d</b> : <b>12e</b> = 96.7:3.3	42
<b>1l</b> R=Me R <sup>1</sup> =OMe	A		<b>12f</b> + <b>12g</b> <b>12f</b> : <b>12g</b> : 98:2	49
	B	16	<b>12f</b> + <b>12g</b> <b>12f</b> : <b>12g</b> = 96:4	50

<sup>a)</sup> Nach Kapillar-GC.

Tab. 6. 1,4-Naphthochinone **14** aus 2*H*-Pyran-2-onen **1** und *p*-Benzochinon (**13**) in *m*-Xylol mit katalytischen Mengen Pd/C bei 140°C

2 <i>H</i> -Pyran-2-on	Reakt.-zeit h	Produkte -1,4-naphthochinon	Ausb. %
<b>1j</b> R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>3</sup> =Me	95	<b>14a</b> 7-Methoxy-5-methyl-	60 <sup>a)</sup>
<b>1k</b> R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>2</sup> =Me	45	<b>14b</b> 6-Methoxy-7-methyl-	51 <sup>a)</sup>
<b>1l</b> R=Me, R <sup>1</sup> =OMe	15	<b>14c</b> 6-Methoxy-5-methyl- + Gemisch aus 2,7-Dimethoxy-1,8-dimethyl- und 2,6-Dimethoxy-1,5-dimethyl-9,10-anthrachinon	55 g <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Rohausb. — <sup>b)</sup> Gemisch gaschromatographisch und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht zu unterscheiden.

Ausnahmefällen geeignet, da die Ausbeuten z.T. nur mäßig sind und die Abtrennung von Spuren isomerer Homophthalsäureester auf erhebliche Schwierigkeiten stößt.

Diels-Alder-Reaktionen mit *p*-Benzochinonen wurden wegen der Ermittlung von Substituenteneinflüssen ausgiebig studiert<sup>12)</sup>. Im Hinblick auf die Synthese von Naturstoffen sind Cycloadditionen von  $\alpha$ -Pyronen **1** mit Benzochinonen interessant<sup>13)</sup>. Schwierigkeiten bei diesen Reaktionen bereiten Isomerenbildungen<sup>2d)</sup> und die Entstehung von Diaddukten<sup>14)</sup>.

Bei den ersten Umsetzungen von  $\alpha$ -Pyronen **1** mit *p*-Benzochinon (**13**), die wir in Gegenwart von Acetanhydrid

durchführten<sup>6b)</sup>, erhielten wir neben größeren Mengen Hydrochinondiacetat nur schlechte Ausbeuten an Naphthochinonen **14**. Durch Zugabe von Pd/Kohle, das die Aromatisierung der Dihydrozwischenstufe **E** begünstigt, können die Ausbeuten an **14** deutlich verbessert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Geräte EM 360 und T 60 der Firma Varian sowie WP 80 und CXP 300 der Firma Bruker, TMS interner Standard. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Gerät CXP 300 der Firma Bruker, TMS interner Standard. — Gaschromatographie: Gaschromatograph Hewlett-Packard, Modell 5710 A mit Flammenionisationsdetektor, Spectra-Physics Minigrator. Trägergas Reinstickstoff. Glassäulen 2,3 m × 2 mm, Phasen: OV 17, 101 und 225 auf Chromosorb W. Carlo Erba Fractovap, Modell GI mit Flammenionisationsdetektor, Spectra-Physics Minigrator. Trägergas 0,7 bar Helium. Kapillarglassäule: 20 m, Phasen SE-52 und SE-54. — Präparative Säulenchromatographie: Säulen verschiedener Größe mit Kieselgel S 0.032–0.063 mm der Firma Riedel-de-Haën.

Umsetzung von 2H-Pyran-2-onen **1** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) zu Phthalsäure-dimethylestern **3**

Allgemeines: In einem Reagenzglas (7,0 cm × 1,3 cm) mit flachem Boden und angesetztem Schlift mit Gasableitungsrohr werden **1** und **2a** bei Normaldruck unter Stickstoff 2 h auf 200°C erhitzt. Nach Erkalten wird das Reaktionsgemisch über Kieselgel mit Petroläther/Ethylacetat (2:1) chromatographiert und das Produkt nach Einengen des Eluats aus *n*-Hexan umkristallisiert (Tab. 7, 8).

Versuche zur Umsetzung von 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on (**4j**) mit **2a**: 126,1 mg (1,0 mmol) **4j** und 213,2 mg (1,5 mmol) **2a** werden wie vorstehend beschrieben 2 h auf 200°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch in Aceton aufgenommen, vom Unlöslichen wird abfiltriert und das Filtrat gaschromatographisch untersucht. 5-Hydroxy-3-methylphthalsäure-dimethylester (**5h**) konnte in Spuren nachgewiesen werden.

3-Hydroxyphthalsäure-dimethylester (**5f**): 112,1 mg (1,0 mmol) 3-Hydroxy-2H-pyran-2-on (**4h**) und 142,1 mg (1,0 mmol) **2a** werden in 3 ml Chloroform 12 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend wird das Chloroform im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über Kieselgel mit Petroläther/Ethylacetat (2:1) chromatographiert. Ausb. 156,8 mg (75%), gaschromatographisch rein und identisch mit authentischem **5f** (s. Tab. 9).

6-Methyl-4-(trimethylsilyloxy)-2H-pyran-2-on (**6j**) (R,R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>): In einer Schliffkappe mit aufgesetzter Spiegelkollonne werden bei Normaldruck 1,26 g (10,0 mmol) 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on (**4j**) und 3,23 g (20,0 mmol) Hexamethyldisilazan unter Stickstoff 30 min bei 50–80°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird überschüssiges Hexamethyldisilazan i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. entfernt und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 1,8 g (91%) farblose extrem hydrolyseempfindliche Kristalle, Sdp. 114–115°C/0,1 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5,78 (s, 5-H), 5,38 (s, 3-H), 2,21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,35 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

3-Methyl-5-(trimethylsilyloxy)phthalsäure-dimethylester (**7h**) (R,R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>): 1,66 g (8,37 mmol) **6j** und 1,42 g (10,0 mmol) **2a** werden wie vorstehend beschrieben 3 h auf 200°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird überschüssiges **2a** destillativ entfernt und der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 1,93 g (78%) farbloses Öl, Sdp. 115–120°C/10<sup>-3</sup> Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):

Tab. 7. Phthalsäure-dimethylester **3** aus 2H-Pyran-2-onen **1** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) (zu Tab. 1)

1	2a		3	Ausb. a)	Schmp. °C (Lit.)	Summenformel (Molmasse)	Analyse	
	mg (mmol)	mg (mmol)					C	H
1a	96,1 (1,0)	213,1 (1,5)	3a	163,8	Öl (0-2) <sup>23)</sup>			
1b	154,1 (1,0)	213,2	3b	234,4	100 (100) <sup>24)</sup>			
1c	38,5 (0,25)	71,0 (0,5)	3c	60,0	Öl (Öl) <sup>25)</sup>			
1d	500,0 (3,24)	700,0 (4,9)	3c	800,0	Öl (Öl) <sup>25)</sup>			
1e	154,1 (1,0)	213,2	3b	221,9	100,5			
1f	108,2 (0,59)	247,0 (1,74)	3d	116,8	81-83 (83-83,5) <sup>26)</sup>			
1g	550,0 (2,8)	540,0 (3,82)	3e	790,0	Öl (nicht charakterisiert) <sup>27)</sup>			
1h	126,1 (1,0)	213,2	3f	215,0	76-78 (77-78) <sup>22)</sup>			
1i	126,1	213,2	3g	185,5	Öl (Öl) <sup>28)</sup>			
1j	500,0 (3,57)	830,0 (5,84)	3h	770,0	Öl	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> (238,2)	Ber. 60,50 Gef. 60,28	5,92 5,84
1k	500,0 (3,57)	830,0	3i	830,0	69	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	Gef. 60,67	6,01
1l	154,0 (1,0)	213,2	3j	245,0	68-68,5	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	Gef. 60,30	5,86
1m	154,2 (1,0)	213,2	3k	233,1	88,5-89	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> (252,3)	Ber. 61,90 Gef. 62,20	6,39 6,53
1n	70,1 (0,5)	142,0 (1,0)	3l	119,1	85 (86) <sup>29)</sup>			
1o	166,2 (1,0)	213,2 (1,5)	3m	222,5	104-104,5	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> <sup>b)</sup> (264,3)		
1p	180,0 (1,0)	213,2	3n	240,0	92-93	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> (278,3)	Ber. 64,76 Gef. 64,56	6,52 6,39
1q	194,2 (1,0)	213,2	3o	275,9	83-84	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> (292,3)	Ber. 65,74 Gef. 65,74	6,90 6,91
1r	260,0 (1,0)	213,2	3p	319,3	97-99	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> O <sub>5</sub> (362,5)	Ber. 69,58 Gef. 69,48	8,34 8,45
1s	219,0 (1,0)	213,2	3q	126,6	114-115	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> BrO <sub>5</sub> (317,1)	Ber. 45,45 Gef. 45,50	4,13 <sup>c)</sup> 4,18

a) Ausbeuten in % s. Tab. 1. — b) MS (hochaufgelöst, Massenfeynbestimmung nach peak-match-Verfahren): Ber. 264,0998, Gef. 264,0999. — c) Br Ber. 25,20 Gef. 25,11

δ = 7,26, 6,88 (2d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 3,89, 3,92 (2s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>), 2,32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,30 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>Si (296,4) Ber. C 56,73 H 6,80  
Gef. C 57,02 H 6,95

5-Hydroxy-3-methylphthalsäure-dimethylester (**5h**): 2,12 g (7,15 mmol) **7h** werden in 20 ml Methanol/Wasser (3:1) und 1 Tropfen konz. HCl gelöst. Nach 15 min wird in 100 ml Wasser gegossen. Anschließend wird dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt, die Etherphasen werden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus *n*-Hexan mit wenig Chloroform umkristallisiert. Ausb.

Tab. 8. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der Phthalsäure-dimethylester **3** in CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

Verbindung	H <sub>arom.</sub>	2CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (s, 6H)	R-R <sup>3</sup>	Verbindung	H <sub>arom.</sub>	2CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (s, 6H)	R-R <sup>3</sup>
<b>3a</b>	7.5–7.9 (m, 4H)	3.98		<b>3j</b>	R=Me R <sup>1</sup> =OMe 7.95 (d, 6-H), 6.90 (d, 5-H)	3.98, 3.90 <sup>a)</sup> (2s)	3.88 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> , 2.17 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )
<b>3b</b>	R=CO <sub>2</sub> Me 8.29 (d, 2H), 7.44–7.73 (m, 1H)	3.98 4.03 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )		<b>3k</b>	R=Et, R <sup>1</sup> =OMe 7.95 (d, 6-H), 6.91 (d, 5-H)	4.00, 3.92 <sup>a)</sup> (2s)	3.86 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> , 1.12 (t, 3H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.60 (q, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<b>3c</b>	R <sup>1</sup> =CO <sub>2</sub> Me 8.50–7.78 (m, 3H)	4.03, 3.95 (2s, 9H, 3CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )		<b>3l</b>	R <sup>1</sup> =Me, R <sup>3</sup> =OMe 7.42 (s, 6-H), 7.00 (s, 4-H)	3.95, 3.91 <sup>a)</sup> (2s)	3.87 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> , 2.42 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )
<b>3d</b>	R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>3</sup> =CO <sub>2</sub> Me 7.74 (s, 2H, 4-, 6-H)	3.99 (s, 9H, 3CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup>	4.03 (3H, OCH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup>	<b>3m</b>	R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> = 7.16 (s, 6-H)	3.90 (s, 9H, 2CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , OCH <sub>3</sub> )	2.67–3.28 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.83–2.47 (m, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )
<b>3e</b>	R <sup>1</sup> , R <sup>3</sup> =Me R <sup>2</sup> =CO <sub>2</sub> Et 7.82 (s, 6-H)	3.98, 3.94	2.38, 2.30 (2s, 6H, 2CH <sub>3</sub> ), 1.42 (t, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 4.50 (q, 2H, CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	<b>3n</b>	R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> = 7.20 (s, 6-H)	3.88 <sup>a)</sup>	2.50–2.80 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.90 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> , 1.60–1.90 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )
<b>3f</b>	R=OMe 7.73 (dd, 6-H), 7.12 (dd, 4-H), 7.49 (dd, 5-H)	3.98, 3.90 (2s)	3.89 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )	<b>3o</b>	R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> = 7.25 (s, 6-H)	3.92, 3.88 <sup>a)</sup> (2s)	2.65–3.07 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.85 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> , 1.50–2.00 (m, 6H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )
<b>3g</b>	R <sup>1</sup> =OMe 7.85 (d, 6-H), 7.13 (s, 3-H), 7.06 (dd, 5-H)	3.93, 3.88 (2s)	3.86 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )	<b>3p</b>	R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> = 7.33 (s, 6-H)	3.88 <sup>a)</sup>	2.60–2.83 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> ), 3.85 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> , 1.35–1.75 (m, 16H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> )
<b>3h</b>	R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>3</sup> =Me 7.38 (d, 6-H), 6.96 (d, 4-H)	3.95, 3.93 <sup>a)</sup> (2s)	3.88 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> , 2.37 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )	<b>3q</b>	R=Br, R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>3</sup> =Me 6.81 (s, 5-H)	3.94 <sup>a)</sup>	3.85 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> , 2.50 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )
<b>3i</b>	R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>2</sup> =Me 7.68 (s, 6-H), 7.15 (s, 3-H)	3.95, 3.93 <sup>a)</sup> (2s)	3.91 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> , 2.28 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )				

<sup>a)</sup> Zuordnung unsicher.

1.57 g (98%), Schmp. 79.5°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.28, 6.89 (2d, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 3.90, 3.97 (2s, 6H, 2 OCH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (224.2) Ber. C 58.93 H 5.39  
Gef. C 58.74 H 5.49

**Eintopfreaktionen:** a) **6j** wird wie vorstehend aus 1.26 g (10.0 mmol) **4j** und 3.23 g (20.0 mmol) Hexamethyldisilazan dargestellt, jedoch ohne vorherige Destillation mit 1.56 g (11.0 mmol) **2a** versetzt und 2 h auf 170–200°C erhitzt. Nach Aufarbeiten wie bei **7h** beschrieben Ausb. 2.12 g (72%) **7h**.

b) 0.63 g (5.0 mmol) **4j**, 1.61 g (10.0 mmol) Hexamethyldisilazan und 0.78 g (5.5 mmol) **2a** werden wie vorstehend beschrieben umgesetzt und ohne Destillation von **7h** wie unter **5h** beschrieben hydrolysiert. Ausb. 0.81 g (72%) **5h**, nach Chromatographie über Kieselgel mit Petroether/Ethylacetat (2:1) und Umkristallisation aus *n*-Hexan. Schmp. und Misch.-Schmp. 79°C.

**Allgemeine Vorschrift zu Tab. 9:** In einem ausgeheizten Zweihalskolben wird unter Stickstoff das Hydroxy-2H-pyran-2-on **4** vorgelegt und Hexamethyldisilazan über ein Septum zugespritzt. Nach 30 min Erwärmen auf 80°C unter Rühren wird nach Abkühlen auf Raumtemp. überschüssiges Hexamethyldisilazan im Wasserstrahlvak. und anschließend im Hochvak. bei Raumtemp. ab-

destilliert und der ölige Rückstand mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) 2 h bei 200°C gerührt. Dann wird auf Raumtemp. abgekühlt, das Reaktionsgemisch in wenig Methanol gelöst und in Methanol/Wasser (3:1) und 1 Tropfen konz. HCl gegossen. Nach dreimaligem Ausschütteln mit Diethylether werden die vereinigten Etherextrakte mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird über Kieselgel mit Petroether/Ethylacetat (2:1) chromatographiert, das Eluat eingengt und das Produkt **5** umkristallisiert.

**Umsetzung von 2H-Pyran-2-onen 1 mit Acetylenbis(phosphonsäure-dimethylester) (2b)**

**Allgemeines:** In einem Reagenzglas (7.0 cm × 1.3 cm) mit flachem Boden und angesetztem Schliff werden **1** und **2b** auf 200°C unter N<sub>2</sub> erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das Reaktionsgemisch in wenig Ethylacetat aufgenommen, mit Ethylacetat über Kieselgel chromatographiert und das Produkt anschließend kugelförmig destilliert (Tab. 11, 12).

**Versuche zur Umsetzung von 2-Oxo-2H-pyran-5-carbonsäure-methylester (1d) mit Ethoxyacetylen (2c):** Unter Feuchtigkeitsausschluss wurden 154.1 mg (1.0 mmol) **1d** mit 105.1 mg (1.5 mmol) **2c** in 5 ml Benzol 48 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend wurde Benzol im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über

Kieselgel mit Ethylacetat/Petrolether (1:2) chromatographiert. Ausb. 113.4 mg (73%) **1d**, Schmp. 68°C (Lit.<sup>15</sup>) 68–70°C) sowie

Tab. 9. Hydroxyphthalsäure-dimethylester **5** aus Hydroxy-2H-pyran-2-onen **4**, Hexamethyldisilazan (HMDS) und Acetylcendicarbonsäure-dimethylester (**2a**) (zu Tab. 2)

$\underline{4}$	HMDS			$\underline{5}$	Ausb. <sup>a)</sup> g	Schmp. °C (Lit.)	Summen- formel (Molmasse)	A n a l y s e	
	g (mmol)	g (mmol)	g (mmol)					C	H
$\underline{4h}$	0.67 (6.0)	1.34 (12.0)	0.99 (7.0)	$\underline{5f}$	0.55	52–54 (Petrol- ether) [48] <sup>30</sup>			
$\underline{4k}$	0.63 (5.0)	1.12 (10.0)	0.78 (5.5)	$\underline{5i}$	0.71	145–146 (Hexan) [147–148] <sup>6a)</sup>			
$\underline{4l}$	0.315 (2.5)	0.56 (5.0)	0.39 (2.75)	$\underline{5j}$	0.47	145–148 (Hexan) [148] <sup>6a)</sup>			
$\underline{4m}$	1.82 (10.0)	2.24 (20.0)	1.56 (11.0)	$\underline{5r}$	2.32	66.5–67 (Hexan)	$C_{15}H_{20}O_5$ (280.3)	Ber. 64.27 Gef. 64.04	7.19 7.14
$\underline{4o}$	0.76 (5.0)	1.12	0.78	$\underline{5m}$	1.03	129.5 (Hexan)	$C_{13}H_{14}O_5$ (250.3)	Ber. 62.39 Gef. 62.18	5.64 5.73
$\underline{4u}$	0.97 (5.0)	1.12	0.78	$\underline{5s}$	1.00	149 (Pentan)	$C_{16}H_{20}O_5$ (292.3)	Ber. 65.74 Gef. 65.51	6.90 6.85
$\underline{4v}$	0.52 (2.2)	0.56	0.35 (2.5)	$\underline{5t}$	0.22	190 (Hexan)	$C_{19}H_{26}O_5$ (334.4)	Ber. 68.24 Gef. 68.03	7.84 7.76
$\underline{4w}$	0.78 (5.0)	2.24	0.78	$\underline{5u}$	0.43	165–168 (Ethylace- tat/Petrol- ether 2:1)	$C_{11}H_{10}O_7$ (254.2)	Ber. 51.98 Gef. 51.85	3.97 4.00
$\underline{4x}$	0.73 (4.3)	1.12	0.71 (5.0)	$\underline{5v}$	0.55	109 (Hexan)	$C_{12}H_{12}O_7$ (268.2)	Ber. 53.74 Gef. 53.74	4.51 4.56

<sup>a)</sup> Ausbeuten in % s. Tab. 2.

Tab. 10. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der Hydroxyphthalsäure-dimethylester **5** in CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)

Verbindung	H <sub>arom.</sub>	2CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (2s, 6H)	OH ( $\bar{v}$ , 1H)	R-R <sup>3</sup>
$\underline{5f}$ R=OH	6.90–7.59 (m, 3H, 4-, 5-, 6-H)	3.90, 3.95	10.40	
$\underline{5i}$ R <sup>1</sup> =OH, R <sup>2</sup> =Me	7.65 (s, 6-H), 7.10 (s, 3-H)	3.92	7.00	
$\underline{5j}$ R=Me, R <sup>1</sup> =OH	7.74 (d, 6-H), 6.80 (d, 5-H)	3.97, 3.85	6.53	2.15 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )
$\underline{5r}$ R <sup>1</sup> =OH, R <sup>2</sup> =Et, R <sup>3</sup> =C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	7.29 (s, 6-H)	3.93, 3.82		2.45–2.85, 1.35–1.70 (2m, 6H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
$\underline{5m}$ R <sup>1</sup> =OH, R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	7.10 (s, 6-H)	3.87, 3.84	6.88	2.75–3.13 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.14 (q, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )
$\underline{5s}$ R <sup>1</sup> =OH, R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>	7.30 (s, 6H)	3.93, 3.84	6.19	2.86, 2.77 (2t, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.70 (s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.37 (s, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )
$\underline{5t}$ R <sup>1</sup> =OH, R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub>	7.20 (s, 6-H)	3.90, 3.82	5.38	2.77–2.50 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.70–1.36 (m, 14H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> )
$\underline{5u}$ R <sup>1</sup> =OH, R <sup>3</sup> =CO <sub>2</sub> H	7.50 (s, 2H, 4-, 6-H)	3.80, 3.88	a)	CO <sub>2</sub> H <sup>a)</sup>
$\underline{5v}$ R <sup>1</sup> =OH, R <sup>3</sup> =CO <sub>2</sub> Me	7.53 (s, 2H, 4-, 6-H), 4.02 (s, 3H, 3-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	3.90	a)	

<sup>a)</sup> Nicht beobachtet.

16.7 mg (9%) 4-Ethoxybenzoesäure-methylester, nach GC identisch mit der aus 4-Ethoxy-2H-pyran-2-on und Propiolsäure-methylester im Gemisch mit 3-Ethoxybenzoesäure-methylester erhaltenen Verbindung<sup>4</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.01 (d, 2H<sub>arom.</sub>), 6.91 (d, 2H<sub>arom.</sub>), 4.11 (q, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 3.90 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.45 (t, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>).

Tab. 11. 1,2-Phenylbis(phosphonsäure-dimethylester) **8** aus 1.0 mmol 2H-Pyran-2-onen **1** und 266.3 mg (1.10 mmol) Acetylbis(phosphonsäure-dimethylester) (**2b**) (Reaktionsbedingungen s. Tab. 3)

$\underline{1}$	[mg] (mmol)	$\underline{8}$	Ausb. <sup>a)</sup> [mg]	Summenformel (Molmasse)	MS (peak match)	IR (fl. Kap.) [cm <sup>-1</sup> ]
$\underline{1d}$	154.1	$\underline{8c}$	260.2	$C_{12}H_{18}O_8P_2$ (352.2)	Ber. 321.02929 <sup>b)</sup> Gef. 321.02928 <sup>b)</sup>	1723(C=O) 1040(P=O), 1250(P=O)
$\underline{1h}$	41.8 <sup>c)</sup>	$\underline{8e}$	96.8	$C_{11}H_{18}O_7P_2$ (342.2)	Ber. 324.05277 Gef. 324.05215	1568, 1457 1030(P=O), 1270(P=O)
$\underline{1k}$	140.1	$\underline{8i}$	210.8	$C_{12}H_{20}O_7P_2$ (338.2)	Ber. 338.06842 Gef. 338.06834	1585, 1548, 1480, 1450 1038(P=O), 1252(P=O)
$\underline{1l}$	140.1	$\underline{8j}$	268.0	$C_{12}H_{20}O_7P_2$	Gef. 338.06820	1565, 1458, 1428 1035(P=O), 1255(P=O)

<sup>a)</sup> Ausbeuten in % s. Tab. 3. — <sup>b)</sup> Fragment  $m/z$  = 321 ( $M^{+} - OCH_3$ ). — <sup>c)</sup>  $\pm$  0.33 mmol **1h** und 133.2 mg (0.50 mmol) **2b**.

Tab. 12. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der 1,2-Phenylbis(phosphonsäure-dimethylester) **8** in CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  (ppm)

Verbindung	H <sub>arom.</sub>	2P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (2d, 12H)	<sup>3</sup> J <sub>H,P</sub> [Hz]	R-R <sup>3</sup>
$\underline{8c}$ R <sup>2</sup> =CO <sub>2</sub> Me	8.78 (mc, 1H), 8.17–8.45 (m, 2H)	3.90	12	4.0 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
$\underline{8f}$ R = OMe	7.45–7.85, 7.07–7.35 (2m, 3H)	3.80	11	3.92 (3H, OCH <sub>3</sub> )
$\underline{8i}$ R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>2</sup> =Me	7.90 (mc, 6-H), 7.63 (mc, 3-H)	3.71 3.69	13	3.94 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 2.28 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )
$\underline{8j}$ R=Me, R <sup>1</sup> =OMe	7.93 (h, 6-H), 6.99 (dd, 5-H)	3.80 3.78	12	2.93 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 2.48 (d, 3H, CH <sub>3</sub> ) <sup>4</sup> J <sub>H,P</sub> =2Hz

Umsetzungen von 2H-Pyran-2-onen **1** mit 1-(Dimethylamino)-1-methoxyethen (**9**) zu N,N-Dimethylaminobenzolen **10**

**Methode A:** Zu einer Lösung von **1** in 5 ml wasserfreiem Benzol pipettiert man **9**, rührt das Gemisch die angegebene Zeit unter Rückfluß, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und chromatographiert das zurückbleibende rote Öl über eine Kieselgelsäule mit Petrolether/Ethylacetat.

**Methode B:** **1** und **9** werden 20h im Bombenrohr auf 200°C erhitzt und anschließend über eine Kieselgelsäule mit Petrolether/Ethylacetat (4:1) chromatographiert (Tab. 13).

Umsetzungen von 2H-Pyran-2-onen **1** mit 2,3-Pentadiendisäure-dimethylester (**11**) zu Homophthalsäure-dimethylestern **12** (zu Tab. 5)

**Methode A:** 1.0 mmol **1** und 1.5 mmol **11** werden in ein Glasrohr (10 cm × 0.7 cm) eingewogen und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Glasrohr wird an der Ölpumpe evakuiert, abgeschmol-

zen, 2h auf 200°C erhitzt und anschließend auf Raumtemp. abgekühlt. Nach Öffnen der Ampulle wird das gebildete rohe Isomerenmisch mit Chloroform gelöst und gaschromatographisch bestimmt. Dann wird das Chloroform im Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand mit Petrolether/Ethylacetat (2:1) über Kieselgel chromatographiert, die Ausb. an reinem Isomerenmisch durch Auswiegen bestimmt und das Isomerenverhältnis nochmals mittels <sup>1</sup>H-NMR überprüft.

**Methode B:** Die Lösung von 1.0 mmol **1** und 1.5 mmol **11** in *m*-Xylol wird die angegebene Zeit unter Rückfluß erhitzt. Anschlie-

Tab. 13. *N,N*-Dimethylaniline **10** aus *2H*-Pyran-2-onen **1** und 1-(Dimethylamino)-1-methoxyethen (**9**) (zu Tab. 4)

<u>1</u>	<u>9</u>		Me- tho- ce	PE/ EE <sup>b)</sup>	P r o d u k t e	
	[mg] (mmol)	[mg] (mmol)			Ausb. <sup>c)</sup> [mg]	<sup>1</sup> H-NMR in CDCl <sub>3</sub> , δ (ppm)
<u>1a</u>	192.2 (2.0)	427.3 (4.1)	A	4:1	<u>10a</u>	118.1 7.15–7.4 (m, 2H, H <sub>arom.</sub> ), 6.62–6.83 (3H, H <sub>arom.</sub> ), 2.95 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<u>1c</u>	154.1 (1.0)	147.2 (1.45)	A	3:2	<u>10b</u>	44.4 6.8–7.5 (m, 4H, H <sub>arom.</sub> ), 3.9 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.0 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<u>1d</u>	308.2 (2.0)	404.6 (4.0)	A	3:2	<u>10c</u>	208.2 7.85 (d, 2H, 2-, 6-H), 6.6 (d, 2H, 3-, 5-H), 3.85 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 3.03 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<u>1e</u>	308.2 (2.0)	404.6 (4.0)	A	3:2	<u>10b</u>	37.5
<u>1f</u>	368.3 (2.0)	408.8 (4.04)	B	4:1	<u>10d</u>	288.9 <sup>d)</sup> 7.05 (t, 2-H), 6.69 (t, 6-H), 6.41 (t, 4-H), 3.8 (s, 3H), und 3.9 (s, 3H) (OCH <sub>3</sub> und CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ), 2.93 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
<u>1j</u>	280.3 (2.0)	410.8 (4.06)	B	4:1	<u>10e</u>	100.4 6.13 (s, 3H, H <sub>arom.</sub> ), 3.76 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 2.9 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.3 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )
<u>1k</u>	160.2 (1.0)	202.3 (2.0)	B	4:1	<u>10f</u>	154.4 7.01 (dt, 5-H, J <sub>H<sub>5</sub>H<sub>6</sub></sub> =7.65Hz, J <sub>H<sub>5</sub>H<sub>7</sub></sub> =0.66Hz), 6.31 (s, 2-H, J <sub>H<sub>2</sub>H<sub>3</sub></sub> =2.5Hz), 6.3 (dd, 6-H, J <sub>H<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub> =7.65Hz), 3.8 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 2.9 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.13 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )
<u>1l</u>	98.1 (0.7)	136.6 (1.35)	B	4:1	<u>10g</u>	44.9 7.12 (dd, 5-H, J <sub>H<sub>5</sub>H<sub>6</sub></sub> =8.57Hz, J <sub>H<sub>5</sub>H<sub>7</sub></sub> =8.1Hz), 6.7 (d, 6-H, J <sub>H<sub>6</sub>H<sub>5</sub></sub> =8.1Hz), 6.6 (d, 4-H, J <sub>H<sub>4</sub>H<sub>5</sub></sub> =8.15Hz), 3.82 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> ), 2.7 (s, 6H, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 2.2 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )
<u>1s</u>	438.1 (2.0)	412.3 (4.07)	B	4:1	<u>10e</u>	31.8 identisch mit <u>10e</u> (s. oben)

a) Reaktionszeit s. Tab. 4. — b) PE/EE = Petrolether/Ethylacetat. — c) Ausbeuten in % s. Tab. 4. — d) Schmp. 58–59°C, C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> (209.1) Ber. C 63.12 H 7.23 N 6.7; Gef. C 63.03 H 7.14 N 6.74.

end wird das *m*-Xylol im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (5:1) chromatographiert.

a) Aus 154.1 mg **1d** und 234.2 mg **11** nach Methode A, Ausb. 100.6 mg **12a** + **12b**, Schmp. 70°C, (Lit.<sup>16)</sup> **12a** 84–85°C, Lit.<sup>17)</sup>

**12b** 95°C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.86, 7.97 (2 mc, 3H<sub>arom.</sub>), 3.67 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.85, 3.89 (2s, 6H, 2CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.02 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.35 (mc, 1H, 6-H<sub>12b</sub>), 7.97 (mc, 1H, 5-H<sub>12b</sub>), 8.60 (mc, 1H, 3-H<sub>12b</sub>).

b) Aus 126.1 mg **1h** und 234.2 mg **11** nach Methode A, Ausb. 230.6 mg **12c** (Lit.<sup>18)</sup> farbl. Öl). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.43–7.20 (m, 1H<sub>arom.</sub>), 6.88 (d, 2H<sub>arom.</sub>), 3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.67 (s, 6H, 2CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 3.83 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

c) Aus 140.1 mg **1k** und 234.2 mg **11** nach 40h nach Methode B, Ausb. 106.3 g **12d**, Schmp. 83–84°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.45 (s, 1H, 3-H), 6.97 (s, 1H, 6-H), 3.85 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.68, 3.73 (2s, 6H, 2CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (252.3) Ber. C 61.90 H 6.39  
Gef. C 61.70 H 6.44

d) Aus 140.1 mg **11** und 234.2 mg **11** nach Methode A, Ausb. 122.4 mg **12f** + **12g** (nach <sup>1</sup>H-NMR).

e) Aus 70.1 mg (0.50 mmol) **11** und 117.1 mg (0.75 mmol) **11** nach 16h nach Methode B, Ausb. 63.7 mg **12f**, Schmp. 61.5°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.08 (d, 1H, 6-H), 6.81 (d, 1H, 5-H), 3.85 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.78 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.65 (s, 6H, 2CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (252.3) Gef. C 61.94 H 6.40

Umsetzungen von *2H*-Pyran-2-onen **1** mit Benzochinon (**13**) zu *1,4*-Naphthochinonen **14**

a) Jeweils 1.0 mmol **1** und 135.1 mg (1.25 mmol) **13** werden unter Rühren in 5 ml Acetanhydrid auf 140°C erhitzt. Nach der angegebenen Zeit wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (2:1) chromatographiert. Die einzelnen Fraktionen werden sublimiert oder umkristallisiert.

Aus 140.1 mg 4-Methoxy-6-methyl-2*H*-pyran-2-on (**1j**) nach 88 h Ausb. 35 mg (17%) 7-Methoxy-5-methyl-1,4-naphthochinon (**14a**) als gelbes Pulver, Schmp. 140–142°C (nach Sublimation) (Lit.<sup>19)</sup> 147–148°C) sowie 106.6 mg (44%) Hydrochinondiäacetat, Schmp. 123°C (Hexan) (Lit.<sup>20)</sup> 123–124°C) sowie 111.6 mg (80%) **1j**.

Aus 140.1 mg 4-Methoxy-5-methyl-2*H*-pyran-2-on (**1k**) nach 65 h 50.0 mg (25%) 6-Methoxy-7-methyl-1,4-naphthochinon (**14b**), Schmp. 145–146°C (nach Sublimation) sowie 60.0 mg (25%) Hydrochinondiäacetat, Schmp. 122–123°C (Hexan). Misch.-Schmp. 123°C, sowie 108.2 mg (77%) **1k**.

**14b:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.78 (s, 1H, H<sub>arom.</sub>), 7.38 (s, 1H, H<sub>arom.</sub>), 6.89 (s, 2H, 2-, 3-H), 3.99 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

b) Die Lösung von **1** und **13** in *m*-Xylol wird mit einer Spatelspitze Pd/Kohle (10proz.) versetzt und die angegebene Zeit auf 140°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird filtriert, das Filtrat im Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand über Kieselgel mit Petrolether/Ethylacetat (5:1) chromatographiert.

Aus 70.1 mg (0.50 mmol) **1j** und 135.1 mg (1.25 mmol) **13** in 5 ml *m*-Xylol nach 95 h ca. 60 mg **14a** (enthält nach GC noch Spuren an Zersetzungsprodukten).

Aus 140.1 mg (1.0 mmol) **1k** und 270.2 mg (2.5 mmol) **13** in 3 ml *m*-Xylol nach 45 h Ausb. ca. 103 mg **14b** (enthält nach GC noch Spuren an Zersetzungsprodukten).

Aus 140.1 mg (1.0 mmol) 4-Methoxy-3-methyl-2*H*-pyran-2-on (**1l**) und 270.2 mg (2.5 mmol) **13** in 3 ml *m*-Xylol nach 15 h Ausb. 112.2 mg (55%) 6-Methoxy-5-methyl-1,4-naphthochinon (**14c**), Schmp. 150°C (Hexan). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.00 (d, 1H, H<sub>arom.</sub>), 7.12 (d, 1H, H<sub>arom.</sub>), 6.89 (s, 2H, 2-, 3-H), 3.98 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> (202.2) Ber. C 71.28 H 4.98  
Gef. C 71.21 H 5.10



Neben **14c** werden noch 24.5 mg (8%) Gemisch aus 2,7-Dimethoxy-1,8-dimethyl-9,10-anthracinon + 2,6-Dimethoxy-1,5-dimethyl-9,10-anthracinon (einheitliches Gaschromatogramm) erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.16 (d, 2H, H<sub>arom.</sub>), 7.12 (d, 2H, H<sub>arom.</sub>), 3.95 (s, 6H, 2OCH<sub>3</sub>), 2.59 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Unterscheidung von **14a**, **b** nicht möglich.

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 504-31-4 / **1b**: 25991-27-9 / **1c**: 59776-81-7 / **1d**: 6018-41-3 / **1e**: 68160-93-0 / **1f**: 108153-40-8 / **1g**: 54657-81-7 / **1h**: 51270-28-1 / **1i**: 100047-51-6 / **1j**: 672-89-9 / **1k**: 108298-28-8 / **1l**: 108298-29-9 / **1m**: 108298-30-2 / **1n**: 67116-21-6 / **1o**: 108298-31-3 / **1p**: 108298-32-4 / **1q**: 108298-33-5 / **1r**: 108298-34-6 / **1s**: 670-35-9 / **2a**: 762-42-5 / **2b**: 19519-58-5 / **2c**: 927-80-0 / **3a**: 131-11-3 / **3b**: 2672-57-3 / **3c**: 2459-10-1 / **3d**: 38718-66-0 / **3e**: 56863-78-6 / **3f**: 32136-52-0 / **3g**: 22895-19-8 / **3h**: 108298-35-7 / **3i**: 51585-18-3 / **3j**: 108298-36-8 / **3k**: 108298-37-9 / **3l**: 17284-66-1 / **3m**: 108298-38-0 / **3n**: 108298-39-1 / **3o**: 108298-40-4 / **3p**: 108298-41-5 / **3q**: 108298-42-6 / **4h**: 496-60-4 / **4j**: 675-10-5 / **4k**: 96089-06-4 / **4l**: 96089-07-5 / **4o**: 90345-58-7 / **4t**: 108298-43-7 / **4u**: 100058-82-0 / **4v**: 104155-62-6 / **4w**: 108298-44-8 / **4x**: 108298-45-9 / **5f**: 36669-02-0 / **5h**: 63559-21-7 / **5i**: 22481-13-6 / **5j**: 72486-84-1 / **5m**: 108298-65-3 / **5r**: 108298-64-2 / **5s**: 108319-48-8 / **5t**: 108298-66-4 / **5u**: 108298-67-5 / **5v**: 108298-68-6 / **6** (aus **4h**): 108298-46-0 / **6j** (aus **4j**): 104155-55-7 / **6** (aus **4k**): 104155-54-6 / **6** (aus **4l**): 108298-47-1 / **6** (aus **4o**): 108298-49-3 / **6** (aus **4t**): 108298-48-2 / **6** (aus **4u**): 108298-50-6 / **6** (aus **4v**): 108298-51-7 / **6** (aus **4w**): 108298-52-8 / **6** (aus **4x**): 108298-53-9 / **7** (aus **4h**): 108298-54-0 / **7h** (aus **4j**): 108298-55-1 / **7** (aus **4k**): 108298-56-2 / **7** (aus **4l**): 108298-57-3 / **7** (aus **4o**): 108298-59-5 / **7** (aus **4t**): 108298-58-4 / **7** (aus **4u**): 108298-60-8 / **7** (aus **4v**): 108298-61-9 / **7** (aus **4w**): 108298-62-0 / **7** (aus **4x**): 108298-63-1 / **8c**: 108298-69-7 / **8f**: 108298-70-0 / **8i**: 108298-71-1 / **8j**: 108319-49-9 / **9**: 867-89-0 / **10a**: 121-69-7 / **10b**: 16518-64-2 / **10c**: 1202-25-1 / **10d**: 108298-72-2 / **10e**: 35122-84-0 / **10f**: 56140-36-4 / **10g**: 56140-34-2 / **11**: 1712-36-3 / **12a**: 76784-93-5 / **12b**: 108298-73-3 / **12c**: 108298-74-4 / **12d**: 108298-75-5 / **12e**: 108298-76-6 / **12f**: 108298-77-7 / **12g**: 108298-78-8 / **13**: 106-51-4 / **14a**: 64356-61-2 / **14b**: 108298-79-9 / **14c**: 108298-80-2 / 4-Ethoxybenzoesäure-methylester: 23676-08-6

- grich, D. M. Roush, W. A. van Saun, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 4869. — <sup>2j</sup> G. Himbert, W. Brunn, *Liebigs Ann. Chem.* **1986**, 1067.
- <sup>3</sup> <sup>3a</sup> F. Effenberger, K. H. Schönwälder, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3270. — <sup>3b</sup> F. Effenberger, Th. Ziegler, K. H. Schönwälder, *Chem. Ber.* **118** (1985) 741. — <sup>3c</sup> F. Effenberger, Th. Ziegler, K. H. Schönwälder, Th. Kesmarszky, B. Bauer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3394.
- <sup>4</sup> F. Effenberger, Th. Ziegler, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1339, vorstehend.
- <sup>5</sup> K. Alder, H. F. Rickert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **70** (1937) 1354.
- <sup>6</sup> <sup>6a</sup> S. Danishefsky, T. Kitahara, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7807. — <sup>6b</sup> S. Danishefsky, C. Yan, R. K. Sing, R. Gammill, P. McCurry, N. Fritsch, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7001.
- <sup>7</sup> <sup>7a</sup> D. Seyferth, J. Paetsch, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 1483. — <sup>7b</sup> E. Kyba, S. Rines, P. Owens, S. Chou, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 1875.
- <sup>8</sup> F. Effenberger, H. Kottmann, *Tetrahedron* **41** (1985) 4182.
- <sup>9</sup> G. H. Posner, D. G. Wettlaufer, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 667.
- <sup>10</sup> H. Bredereck, F. Effenberger, H. P. Beyerlin, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3076.
- <sup>11</sup> <sup>11a</sup> T. Kubota, Y. Tomita, K. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 223. — <sup>11b</sup> Y. Arai, T. Kamikawa, T. Kubota, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1615.
- <sup>12</sup> <sup>12a</sup> M. Ogliaruso, M. G. Romanelli, E. Becker, *Chem. Rev.* **65** (1965) 261. — <sup>12b</sup> M. Rozeboom, I. Tegmo-Larsson, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2338.
- <sup>13</sup> <sup>13a</sup> K. T. Finley in *The Chemistry of the Quinoid Compounds*, Bd. 2, S. 986. Ed. S. Patai, J. Wiley & Sons 1974. — <sup>13b</sup> M. Jung, M. Node, R. Pfluger, M. Lyster, J. Lowe, *J. Org. Chem.* **47** (1982), 1150.
- <sup>14</sup> T. Shimo, K. Somekawa, S. Kumamoto, *Nippon Kagaku Kaishi* **12** (1982) 1927 [*Chem. Abstr.* **98** (1983) 125 817 b].
- <sup>15</sup> J. H. Boyer, W. Schoen, *Org. Synth.* **36** (1956) 44.
- <sup>16</sup> I. Iwasa, Z. Kumazawa, M. Nakajima, *Agric. Biol. Chem.* **25** (1961) 798.
- <sup>17</sup> W. Borsche, K. Diacont, H. Hanau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **67** (1934) 675.
- <sup>18</sup> M. Matsui, K. Mori, S. Arasaki, *Agric. Biol. Chem.* **28** (1964) 896.
- <sup>19</sup> D. W. Cameron, M. J. Crossley, G. I. Feutril, P. G. Griffiths, *J. Austr. Chem.* **31** (1978) 1363.
- <sup>20</sup> R. C. Weast, M. J. Astle, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 63. Ed. C-339, CRC Press Inc., Boca-Raton Florida.
- <sup>21</sup> J. D. Bu'lock, H. G. Smith, *J. Chem. Soc.* **1960**, 502.
- <sup>22</sup> J. A. Profitt, T. Jones, D. Watt, *Synth. Commun.* **5** (1975) 457.
- <sup>23</sup> Lit. <sup>20</sup>, C-453.
- <sup>24</sup> C. Graebe, M. Leonhardt, *Liebigs Ann. Chem.* **290** (1896) 227.
- <sup>25</sup> R. Wegscheider, H. F. Perndanner, O. Ausspitzer, *Monatsh. Chem.* **31** (1911) 1253.
- <sup>26</sup> A. L. Wilds, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 1862.
- <sup>27</sup> M. Ishikawa, Y. Eguchi, A. Sugimoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1980**, 2770.
- <sup>28</sup> W. H. Bentley, C. Weizman, *J. Chem. Soc.* **91** (1907) 102.
- <sup>29</sup> Y. Asahina, F. Fuzikawa, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **68** (1935) 1558.
- <sup>30</sup> E. L. Eliel, A. W. Burgstahler, D. E. Rivard, L. Haefele, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 5092.

[24/87]

- <sup>1</sup> <sup>1a</sup> Th. Ziegler, Teil der *Dissertation*, Univ. Stuttgart 1986. — <sup>1b</sup> M. Layh, *Forschungspraktikum*, Univ. Stuttgart 1986.
- <sup>2</sup> <sup>2a</sup> H. Behringer, P. Heckmaier, *Chem. Ber.* **102** (1969) 2835. — <sup>2b</sup> N. P. Shusherina, *Russ. Chem. Rev.* **43** (1974) 851. — <sup>2c</sup> G. Märkl, R. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **46** (1972) 4691. — <sup>2d</sup> A. Bahl, W. Kemp, *J. Chem. Soc., C.* **1971** 2268. — <sup>2e</sup> E. Wenkert, D. Johnston, K. Dave, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2534. — <sup>2f</sup> D. L. Boger, M. D. Mullican, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4033. — <sup>2g</sup> M. Noguchi, S. Kakimoto, H. Kawakami, S. Kajigaeshi, *Heterocycles* **23** (1985) 1085. — <sup>2h</sup> P. Martin, E. Steiner, J. Streith, T. Winkler, D. Bellus, *Tetrahedron* **41** (1985) 4057. — <sup>2i</sup> H. L. Gin-