

Alexander Schönberg, Klaus Praefcke und Joachim Kohtz

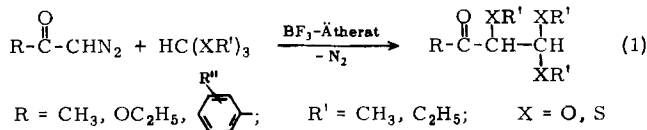
Umsetzungen von aliphatischen Diazoverbindungen mit Acetalen, Orthocarbonsäureestern und ihren Schwefelanaloga unter Lewis-Säure-Katalyse, V¹⁾

Cumaranon-Synthesen

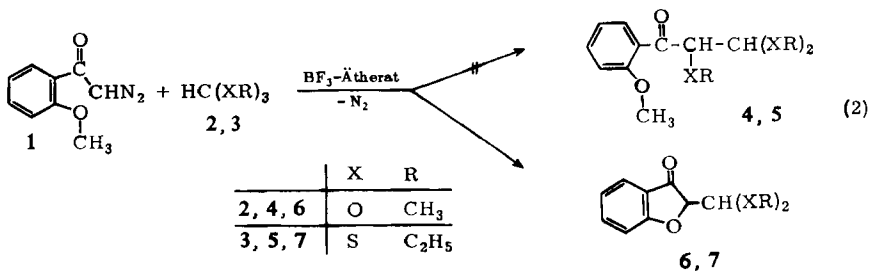
Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin (Eingegangen am 28. März 1966)

Die Einwirkung des Orthoameisensäure-trimethylesters (2) bzw. des Trithioorthoameisensäure-triäthylesters (3) bei Gegenwart katalytischer Mengen Bortrifluorid-ätherat auf *o*-Methoxy-diazoacetophenon (1) liefert gemäß Schema (2) die Cumaranon-Derivate 6 bzw. 7. 7 geht bei der Pyrolyse in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumhydrogensulfat gemäß Schema (3) in 2-Äthylmercaptomethylen-cumaranon (9) über. Cumaranon (8) ergibt bei der Kondensation sowohl mit Orthoameisensäure-trialkylestern als auch mit 9 die gelbe Verbindung 10 (vgl. Schema 4). Aus 10 entsteht durch alkalische Hydrolyse das rote 12. 12 ist auch aus 6 sowohl durch Pyrolyse bei Gegenwart von Natriumhydrogensulfat als auch durch Einwirkung von Säure erhältlich (vgl. Schema 5).

Im Gegensatz zu den Umsetzungen von Diazoessigsäure-äthylester^{2,3)} und Diazo-ketonen^{1,4)} mit Orthoameisensäureestern unter BF₃-Katalyse, die stets zu dem entsprechend Schema (1) erhaltenen Verbindungstyp führten, wurden aus *o*-Methoxy-



diazoacetophenon (1) und Orthoameisensäure-trimethylester (2) bzw. Trithioorthoameisensäure-triäthylester (3) unter den gleichen Reaktionsbedingungen nach Schema (2) nicht 4 bzw. 5, sondern unter Ringbildung die Cumaranone 6 bzw. 7 erhalten: die Reaktion verläuft hier also komplizierter.



1) IV. Mittel.: A. Schönberg, K. Praefcke und J. Kohtz, Chem. Ber. 99, 2433 (1966).

2) A. Schönberg und K. Praefcke, Chem. Ber. 99, 196 (1966).

3) A. Schönberg und K. Praefcke, Chem. Ber. 99, 2371 (1966).

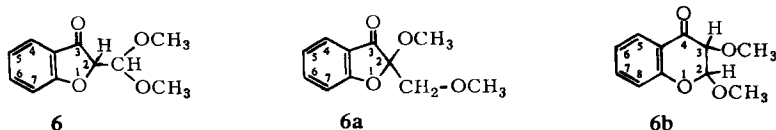
4) A. Schönberg und K. Praefcke, Tetrahedron Letters [London] 1964, 2043.

Diese Reaktion stellt nicht nur eine formale oder tatsächliche Einschlebung des dem Diazoketon **1** entsprechenden Carbens in eine C–XR-Bindung der Orthoester **2** bzw. **3** unter Bildung von **4** bzw. **5** dar. Vielmehr tritt hier zusätzlich Entmethylierung der *o*-ständigen Methoxygruppe von **1** und Abspaltung einer RX-Gruppe der Orthoesterkomponente **2** bzw. **3** ein⁵⁾.

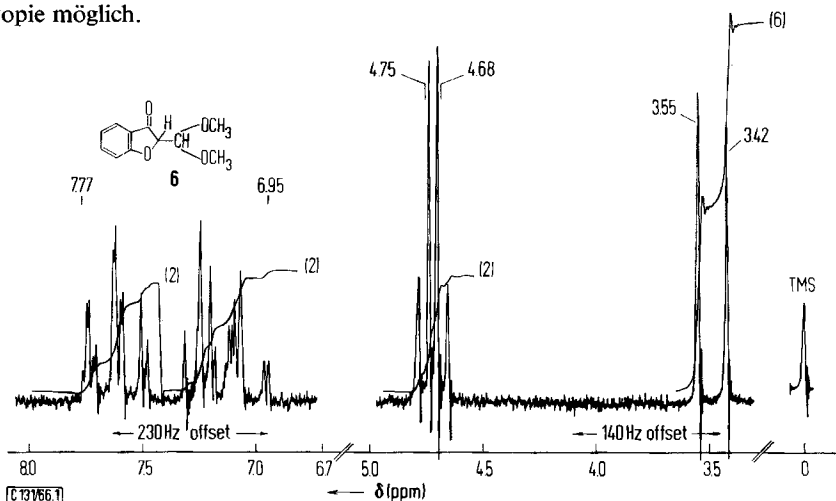
Von den nach Schema (2) erhaltenen Verbindungen **6** und **7** wurde nur **6** analysenrein erhalten. Im Unterschied zum kristallinen **6** ist **7** ein Öl, das infolge seiner Thermoinstabilität destillativ nicht gereinigt werden kann.

Konstitutionsbeweise für Verbindung **6**

Die Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmung für das nach Schema (2) erhaltene Reaktionsprodukt (X = O; R = CH₃) erlauben die Formeln **6**, **6a** und **6b**.



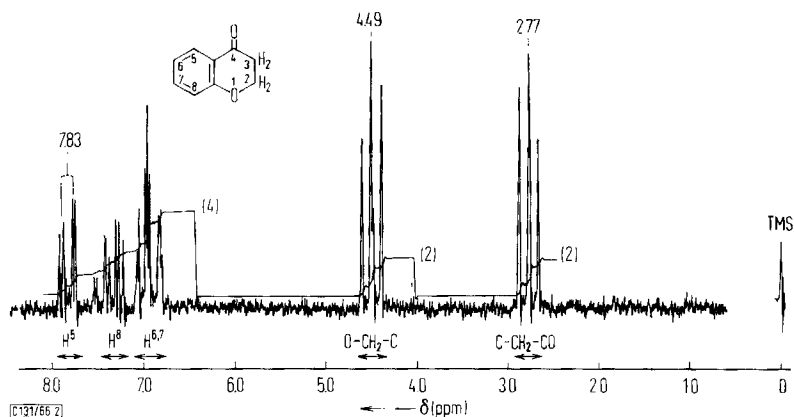
Eine Unterscheidung zwischen den Cumaranon-Derivaten **6** und **6a** einerseits und dem 2,3-Dimethoxy-chromanon (**6b**) andererseits ist mit Hilfe der NMR-Spektroskopie möglich.



Abbild. 1. NMR-Spektrum^{6b)} des 2-Dimethoxymethyl-cumaranons (**6**) in Deuteriochloroform, vgl. Versuch 1 im Versuchsteil

⁵⁾ A. K. Bose und P. Yates, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4703 (1952), haben die säurekatalysierte Zersetzung von **1** untersucht und dabei Cumaranon (**8**) erhalten. Nach ihrem Reaktionsschema soll sich auch Methanol bilden, das jedoch experimentell nicht nachgewiesen wurde. Falls die Eliminierung der Methylgruppe aus der *o*-ständigen Äther-Funktion in **1** bei unseren Versuchen ähnlich verläuft, wie P. Yates et al. in ihrem Falle vorschlagen, wäre bei Verwendung von **2** an die Bildung von Dimethyläther bzw. bei Verwendung von **3** an die Bildung von Methyl-äthyl-sulfid zu denken.

⁶⁾ a) Die δ -Werte in ppm sind auf TMS als inneren Standard bezogen. s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett und m = Multipllett; b) in Klammern sind die Zahlen der Protonen angegeben.



Abbild. 2. NMR-Spektrum^{6b)} des Chromanons in Deuteriochloroform (6-proz.)

Ein Vergleich der Resonanzen der aromatischen Protonen in den NMR-Spektren von **6**, dem unsubstituierten Cumaranon (**8**)⁷⁾, dem 2,2-Dibrom-cumaranon⁷⁾ und von **9** (vgl. Versuch 2) ergibt, daß sich die Resonanzbilder der aromatischen Protonen dieser vier Verbindungen trotz unterschiedlicher Substitution in 2-Stellung sehr ähneln und das in Abbild. 1 ersichtliche charakteristische Aussehen haben. Danach kann das nach Schema (2) erhaltene Reaktionsprodukt lediglich die Konstitution **6** oder **6a** besitzen. Das kernmagnetische Resonanzbild der aromatischen Protonen in **6b** dürfte dem der entsprechenden Protonen im unsubstituierten Chromanon (s. Abbild. 2) sehr ähneln und sich damit charakteristisch von den Resonanzbildern der aromatischen Protonen in 4.5.6.7-Stellung unsubstituierter Cumaranone unterscheiden. Auch die Folgereaktionen von **6** (vgl. *Versuche mit 6*), die zu **12** bzw. **10** führen, sprechen gegen die Formel **6b**.

Formel **6a** scheidet aus, da das nach Schema (2) erhaltene Reaktionsprodukt ($X = O$; $R = CH_3$) ebenso wie **8** mit verd. wäßrigem Alkali in Aceton eine Farb-reaktion gibt ($6 \rightarrow$ schlagartig rotviolett; $8 \rightarrow$ nach einigen Sekunden rot), die bei **6a** wegen der fehlenden Enolisierungsmöglichkeit nicht eintreten kann.

Die kleine Kopplungskonstante des AB-Quartetts (Zentrum: δ 4.72 ppm) von nur 2.8 Hz spricht ebenfalls gegen **6a**. Die Methylengruppe in **6a** sollte zwar aufgrund ihrer Stellung am asymmetrischen C-Atom 2 auch ein AB-System bilden, der Betrag der Spin-Spin-Kopplung dieser geminalen Protonen dürfte aber erheblich größer sein⁹⁾.

⁷⁾ NMR-Spektrum von **8**⁸⁾ (in $CDCl_3$; 9-proz.)⁶⁾: arom. H m von 6.94 bis 7.78 (2×2); $-CO-CH_2-O-$ s 4.62 (2). NMR-Spektrum von 2,2-Dibrom-cumaranon (in $CDCl_3$; 9-proz.)⁶⁾: arom. H m von 7.07 bis 7.96 (2×2).

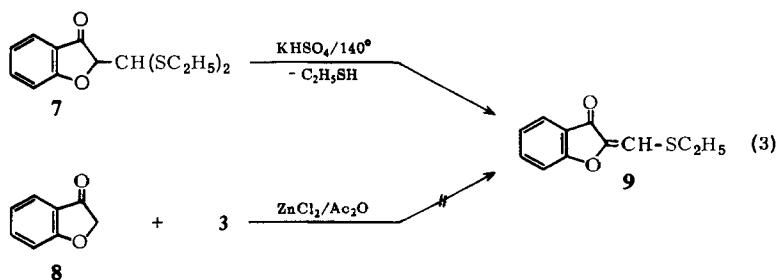
⁸⁾ Dargestellt aus **1** nach A. K. Bose und P. Yates, l. c.⁵⁾

⁹⁾ Vgl. L. M. Jackman, „Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry“, S. 85 und S. 102, Pergamon Press, London, Oxford, New York, Paris 1959. Siehe auch T. Takahashi, Tetrahedron Letters [London] 1964, 565, und J. S. Waugh, „Advances in Magnetic Resonance“, Vol. 1, S. 217 bis 220, Academic Press, New York und London 1965.

Hervorgehoben sei, daß die Dimethylacetalgruppe von **6** infolge der (durch die Nachbarschaft des asymmetrischen C-Atoms 2 verursachten) magnetischen Ungleichheit der geminalen Methoxygruppen in Form von zwei Singulets erscheint¹⁰⁾.

Konstitutionsbeweise für die Verbindungen **7** und **9** sowie Versuche mit **9**

Die Konstitution von **7**, das wir nur als Rohprodukt in der Hand hatten, ließ sich nicht direkt beweisen. Für **7** spricht zunächst die Analogie seiner Darstellung im Vergleich mit **6**.



Bei der Pyrolyse des nach Schema (2) [X = S; R = C₂H₅] erhaltenen gelben Rohöles in Gegenwart katalytischer Mengen Kaliumhydrogensulfats erhält man unter Abspaltung eines Äquiv. Äthylmercaptan eine gelbe, kristalline Substanz der Zusammensetzung C₁₁H₁₀O₂S.

Diese Substanz gibt ein NMR-Spektrum (Daten s. Versuch 2), dessen Resonanzen im aromat. Bereich gute Übereinstimmung mit den Absorptionen der aromat. Protonen in **6** (s. Abbild. 1), **8**⁷⁾ und 2,2-Dibrom-cumaranon⁷⁾ zeigt. Damit scheiden die aufgrund der Summenformel C₁₁H₁₀O₂S noch denkbaren isomeren Verbindungen **9a** und **9b** aus.



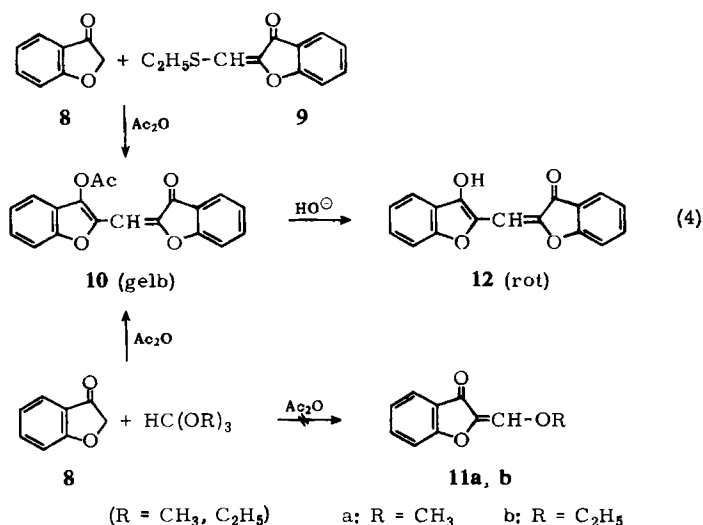
Die Chromone **9a** und **9b** sind vor allem deshalb indiskutabel, weil deren Protonen in 5-Stellung infolge der Abschirmung durch die *peri*-ständige Carbonylgruppe bei niedrigerem Feld absorbieren müßten¹¹⁾, als es bei Cumaranonen der Fall ist.

Bei der Äthylmercaptanabspaltung [Schema (3)] war ein *cis-trans*-Isomerenmisch von **9** zu erwarten. Wie das NMR-Spektrum des Pyrolyseproduktes **9** gezeigt hat, ist

¹⁰⁾ Auch Dimethylmercaptalgruppen in ähnlicher Position zeigen diesen Effekt³⁾. Über weitere Beispiele mit derartigen magnetischen Ungleichheiten in Verbindungen mit Dimethylacetal- und Dimethylmercaptal-Gruppierungen werden wir demnächst ausführlich berichten.

¹¹⁾ In unsubstituiertem Chromon: δ_{H5} 8.21 ppm. Vgl. C. T. Mathis und J. H. Goldstein, *Spectrochim. Acta* **20**, 871 (1964). Weitere Beispiele (div. Chromone, Xanthone und ähnliche Strukturen) siehe: R. H. Martin, N. Defay, F. Geerts-Evrard, P. H. Given, J. R. Jones und R. W. Wedel, *Tetrahedron* [London] **21**, 1833 (1965).

das jedoch nicht der Fall¹²⁾. Für das olefinische Proton findet man nur ein einziges Singulett bei δ 6.87 ppm, dessen Fläche genau einem Proton entspricht. Aus der Lage dieses Signals vermögen wir nicht zu sagen, welches der beiden Isomeren vorliegt.



Die unabhängige Synthese von 9 aus unsubstituiertem Cumaronon (8)⁸⁾ mit 3 in Gegenwart von Zinkchlorid¹³⁾ gelang nicht (Schema 3). Dagegen ließ sich 8 mit 9 in Gegenwart von Acetanhydrid zu 10 kondensieren. 10 ist gelb, seine Konstitution halten wir aufgrund einer befriedigenden Elementaranalyse, Mol.-Gewichtsbestimmung sowie seines IR- und NMR-Spektrums (Daten s. Versuch 3a)) für gesichert. Nach dem NMR-Spektrum liegt auch hier wieder nur eine der aufgrund der *cis-trans*-Isomerie möglichen zwei Verbindungen vor. Die Isomeren 10a und 10b sind vornehmlich aus den bereits im Zusammenhang mit der Strukturaufklärung von 9 genannten Gründen auszuschließen (vgl. Diskussion der NMR-Daten).



10 ließ sich auch durch Kondensation von 8 sowohl mit 2 als auch mit Orthoameisensäure-triäthylester darstellen (Schema 4)). Es ist bemerkenswert, daß bei diesen Kondensationen nicht, wie zunächst zu erwarten, 11a bzw. 11b gebildet werden.

¹²⁾ Auch bei vier weiteren Verbindungen des nach Schema (1) erhaltenen Typs: $R-CO-CH-(XR')-CH(XR')_2$ [R = subst. Phenyl; R' = CH_3 bzw. C_2H_5 ; X = S] haben wir eine stereoselektive Alkylmercaptanabspaltung beobachtet, vgl. I. c.¹⁾. Dagegen wurden bei zwei Verbindungen dieses Typs [R = OC_2H_5 ; R' = CH_3 bzw. C_2H_5 ; X = S] *cis-trans*-Isomerenmische erhalten, vgl. I. c.³⁾.

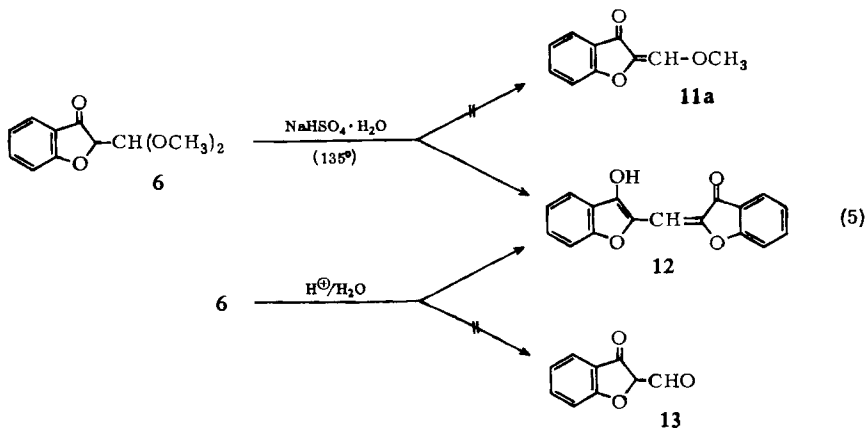
¹³⁾ K.-D. Gundermann, Liebigs Ann. Chem. 578, 48 (1952).

Damit unterscheidet sich **8** grundlegend von 6-Methoxy-cumaranon, das unter gleichen Bedingungen mit Orthoameisensäure-triäthylester in guter Ausbeute 6-Methoxy-2-äthoxymethylen-cumaranon liefert¹⁴⁾.

10 wird mit verdünntem wäßrigem Alkali augenblicklich zum Enol **12** verseift. **12** ist in festem Zustand rot, sein Kaliumsalz ist nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol tiefgrün mit metallischem Oberflächenglanz und nach Trocknung über Phosphorpentoxid im Ölpumpenvakuum blauviolett. In anorganischen und organischen Basen löst sich **12** (ebenso **10**) intensiv rotviolett. Löst man **12** in Aceton (Lösungsfarbe: rot) oder in Methanol (Lösungsfarbe: rotviolett) und gibt wenig verdünnte wäßrige Säure hinzu, so tritt momentan Farbumschlag nach Gelb ein.

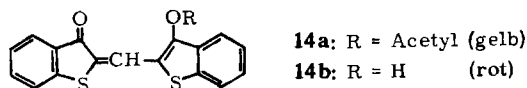
Versuche mit **6**

Die pyrolytische Abspaltung von Methanol aus **6** mit katalytischen Mengen Natriumhydrogensulfat zu **11a** (Schema 5) gelingt überraschenderweise nicht. Vielmehr wird **6** in **12** übergeführt.



Auch die saure Hydrolyse von **6** zum Aldehyd **13** war nicht zu erreichen. Hier entstand ebenfalls wieder nur **12**. Die Identität des so auf zweifache Weise aus **6** gebildeten **12** mit dem nach Schema (4) erhaltenen **12** wurde u. a. durch Vergleich der Farb-reaktion und durch Acetylierung unter Bildung von **10**, dessen IR-Spektrum mit dem nach Schema (4) dargestellten **10** übereinstimmte, bewiesen. Den Reaktionsmechanismus dieses merkwürdigen Verhaltens von **6** haben wir nicht näher untersucht.

Wir möchten darauf hinweisen, daß der zu **13** S-analoge Aldehyd: 3-Oxo-2-formyl-dihydrothionaphthen bekannt ist und bei Einwirkung verdünnter wäßriger, alkoholischer Schwefelsäure unter Abspaltung von Ameisensäure in das zu **12** S-analoge Enol **14b** übergeht¹⁵⁾.



¹⁴⁾ G. Hilgetag und G. Kowolik; Dissertat. G. Kowolik, Math.-Nat. Fakultät der Humboldt- Univ., Berlin, S. 29 und 71 (1963).

¹⁵⁾ P. Friedländer und S. Kielbasinski, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 3098 (1911); s. auch l. c.¹⁶⁾

Wir möchten auch hervorheben, daß **10** und **12** im Gegensatz zu **14a**¹⁶⁾ und **14b**¹⁵⁾ bisher unbekannt waren. Auf die Farbähnlichkeiten von **10** und **14a** (beide gelb) und von **12** und **14b** (beide rot) sei ebenfalls hingewiesen.

Dem Herrn *Senator für Wirtschaft* (Berlin), der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau Dr. U. Faass danken wir für die Analysen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR 9 und die NMR-Spektren bei 60 MHz mit dem Varian A 60 (Raumtemp.; Konzentrationsangaben in Gew.-%) gemessen. Die Analysen verdanken wir der mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass; die Mol.-Gewichtsbestimmungen wurden kryoskopisch in Benzol vorgenommen. Als Katalysator wurde BF₃-Ätherat¹⁷⁾ verwendet.

1) *2-Dimethoxymethyl-cumaranon* (**6**): In einen 250-ccm-Dreihalskolben mit Anschütz-Aufsatz, KPG-Rührer, CaCl₂-Rohr, Rückflußkühler und Thermometer gab man 10.6 g (0.10 Mol) *Orthoameisensäure-trimethylester* (**2**), 30 ccm absol. Diäthyläther und 1.6 ccm BF₃-Ätherat. Hierauf fügte man im Verlaufe einer Stde. bei 40° Badtemp. 17.6 g (0.10 Mol) *o-Methoxy-diazoacetophenon* (**1**)¹⁸⁾, gelöst in 10 ccm absol. Diäthyläther, hinzu. Reaktionsendfarbe: Gelb. Bei anschließendem Nachrühren (30 Min. bei Raumtemp.) setzte sich ein rötliches Öl ab. Aufarbeitung: Nach Zugabe von 100 ccm absol. Diäthyläther und 50 g wasserfreiem Natriumcarbonat wurde eine Stde. bei Raumtemp. gerührt, anschließend abgenutscht und der Diäthyläther abgezogen. Das zurückbleibende, gelborangefarbene Öl kristallisierte, mit wenig Benzin (40–60°) versetzt, in der Tiefkühltruhe (bei –20°) durch. Ausb. 18.2 g (87%). Schmp. 83.5–84.5° (aus Methanol hellgelbe Nadeln).

IR (in CCl₄): >C=O 1735; –OCH₃ 2840/cm. NMR (in CDCl₃; 8.5-proz., s. Abbild. 1)⁶⁾: arom. H m von 6.95 bis 7.77 (2 × 2)¹⁹⁾; zwei tert. H: AB-Quartett, Zentrum bei 4.72 (2), erstes Dublett bei 4.75²⁰⁾, zweites Dublett bei 4.68²⁰⁾; zwei H₃CO-Gruppen: s 3.42 (3) und s 3.55 (3).

C₁₁H₁₂O₄ (208.2) Ber. C 63.45 H 5.81 Gef. C 63.37 H 5.60 Mol.-Gew. 215

Farbreaktion: Einige Kristalle wurden in ca. 1 ccm Aceton (p. a.) gelöst und mit einem Tropfen ca. 10-proz. wäßr. Natronlauge versetzt. Die Lösung färbte sich schlagartig rotviolett. Beim Ansäuern verschwand die Färbung.

2) *2-Äthylmercaptomethylen-cumaranon* (**9**): In der im Versuch 1) beschriebenen Apparat wurden zu 19.6 g (0.10 Mol) *Trithioorthoameisensäure-triäthylester* (**3**), 40 ccm absol. Diäthyläther und 0.5 ccm BF₃-Ätherat 17.6 g (0.10 Mol) **1**¹⁸⁾, gelöst in 20 ccm absol. Diäthyläther, innerhalb 1.5 Stdn. zugetropft. Während dieser Zeit fügte man weitere 2.9 ccm BF₃-Ätherat hinzu. Die Reaktionstemp. betrug ca. 35°. Reaktionsendfarbe: Rot. Nach beendeter Zugabe des Diazoketons wurde eine Stde. bei Raumtemp. nachgerührt und anschließend aufgearbeitet, wie bei 1) beschrieben. Es verblieben 25.7 g rotbraunes Öl (96%), das weder im Eisschrank noch in der Tiefkühltruhe kristallisierte.

¹⁶⁾ E. Schwenk, J. prakt. Chem. [2] **103**, 103 (1922).

¹⁷⁾ „Bortrifluorid-Diäthyläther-Komplex zur Synthese“ der Firma E. Merck, Darmstadt; C₄H₁₀ BF₃O (141.9), ca. 48-proz.

¹⁸⁾ P. Pfeiffer und E. Enders, Chem. Ber. **84**, 247 (1951); vgl. l. c.⁵⁾.

¹⁹⁾ Vgl. diese Resonanz in **8** und 2.2-Dibrom-cumaranon, Fußnote⁷⁾ und in **9**, Versuch 2).

²⁰⁾ Die Kopplungskonstante beträgt 2.8 Hz. Diese chemische Verschiebung wurde mit Hilfe der für die Berechnung der chemischen Verschiebungen in AB-Systemen anzuwendenden Gleichung erhalten. S. Fußnote⁹⁾, dort erste Quelle, Seite 89.

In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit einfachem Destillieraufsatz, Thermometer und angeschlossener Kühlfalle (Kühlmittel flüssige Luft) wurden 25.7 g des isolierten Öles mit 200 mg *Kaliumhydrogensulfat* versetzt und langsam im allmählich zunehmenden Wasserstrahlpumpenvak. während einer Stde. bis auf 140° (Kolbeninnentemp.) erhitzt. Die Mercaptanabspaltung setzte bei 120° ein und war bei 140° beendet. In der Kühlfalle wurden 5.28 g (89 %) schwach gelb gefärbtes *Äthylmercaptan* (n_D^{25} 1.4370) aufgefangen. Das im Kolben verbliebene rotbraune, ölige Produkt wurde ohne Kolonne im Wasserstrahlpumpenvak. destilliert. **9** kristallisierte bereits im Kühler aus. Ausb. 10.0 g (49 %). Sdp.₁₁ 190° (rotes Öl). Schmp. 87.5–89° (aus Methanol gelbe Kristalle).

IR (in CHCl₃): im Bereich von 5.5 bis 6.5 μ : 1690, 1645, 1630, 1610 und 1580/cm.

NMR (in CDCl₃; 8.5-proz.)⁶⁾: arom. H m von 6.98 bis 7.79 (2 \times 2)²¹⁾; —S—CH₂— q 2.98 (2)²²⁾; CH₃ t 1.44 (3)²²⁾; olef. H s 6.87 (1).

C₁₁H₁₀O₂S (206.3) Ber. C 64.05 H 4.89 O 15.51 S 15.55

Gef. C 64.08 H 4.79 O 15.23 S 15.63

Mol.-Gew. 212

3) [*3-Acetoxy-cumaronyl-(2)*]-[*3-oxo-cumaraniliden-(2)*]-methan (**10**)

a) *Durch Kondensation von 8⁸⁾ mit 2 in Gegenwart von Acetanhydrid*: Ein Gemisch, bestehend aus 3.35 g (24.80 mMol) **8**, 5.30 g (0.05 Mol) **2** und 6 ccm *Acetanhydrid* wurde 1/2 Stde. auf 120°, dann 45 Min. auf 130° und schließlich noch eine Stde. auf 140° (Badtemp.) erhitzt. Am Ende der Reaktion wurde im Wasserstrahlpumpenvak. zur Trockne eingeeengt. Es verblieb ein fester, gelber Rückstand. Ausb. 4 g (quantitativ). Schmp. 186–187° (aus Methanol gelbe, verfilzte Nadeln). **10** löst sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln gelb, in organischen Basen rotviolett. Auch in den üblichen organischen Lösungsmitteln, die mit etwas wäbr. Alkali versetzt worden sind, löst sich **10** rotviolett, z. B. Aceton oder Alkohole.

IR (in CHCl₃): —OAc 1790; >C=O 1710; >C=C< 1650/cm. NMR (in CDCl₃; 14.5-proz.)⁶⁾: arom. H m von 7.05 bis 7.90 (8); olef. H s 6.85 (1); —CO—CH₃ s 2.44 (3).

C₁₉H₁₂O₅ (320.3) Ber. C 71.25 H 3.78 Gef. C 71.35 H 3.70 Mol.-Gew. 335

b) *Durch Kondensation von 8⁸⁾ mit Orthoameisensäure-triäthylester in Gegenwart von Acetanhydrid*: Ein äquimolarer Ansatz entsprechend Versuch 3a) ergab 4 g (quantitativ) **10**. Schmp. 186–187°, Misch-Schmp. 186°. Das IR-Spektrum (in CHCl₃) stimmte mit dem des nach Versuch 3a) dargestellten **10** überein.

Gef. C 71.19 H 4.10

c) *Durch Kondensation von 8⁸⁾ mit 9 in Gegenwart von Acetanhydrid*: Ein Gemisch aus 1.3 g (9.69 mMol) **8**, 2.0 g (9.69 mMol) **9** und 5 ccm *Acetanhydrid* wurde während 3 3/4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen im Wasserstrahlpumpenvak. verblieb ein dunkelbraunes Öl, das nach Zugabe von wenig Methanol (schütteln) kristallisierte. Ausb. 3.1 g (quantitativ). Schmp. 186° (aus Methanol gelbe, verfilzte Nadeln). Misch-Schmp. 186°. Das IR-Spektrum (in CHCl₃) stimmte mit den IR-Spektren der nach Versuch 3a) und 3b) dargestellten Verbindungen überein.

Gef. C 71.02 H 3.78

d) *Durch Acetylierung des in saurem Medium aus 6 erhaltenen 12*: 880 mg (3.16 mMol) **12** wurden mit 25 ccm *Acetanhydrid* 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde die Reaktionslösung im Wasserstrahlpumpenvak. bis zur Trockne eingeeengt. Es verblieb ein festes, gelbes

²¹⁾ Vgl. diese Resonanz in **8** und 2.2-Dibrom-cumaranon, Fußnote⁷⁾ und in **6**, Versuch 1). Das Resonanzbild dieser arom. Protonen ähnelt sehr dem der entsprechenden Protonen in **6** (s. Abbild. 1), **8** und 2.2-Dibrom-cumaranon.

²²⁾ Die Kopplungskonstante beträgt ca. 7 Hz.

Produkt. Ausb. 840 mg (83%). Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach Versuch 3a) dargestellten **10** 186–187°. Das IR-Spektrum (in CHCl_3) stimmte mit den IR-Spektren des nach Versuch 3a), 3b) und 3c) dargestellten **10** überein.

Gef. C 71.21 H 4.11 Mol.-Gew. 284

4) [3-Hydroxy-cumaronyl-(2)]-[3-oxo-cumaranlyden-(2)]-methan (**12**)

a) *Durch Verseifung von 10*: 1.0 g (3.12 mMol) **10** wurde mit 34 ccm Dioxan und 25 ccm wäbr. 45-proz. KOH-Lösung eine Stde. bei 45° gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich zunächst rot und mit fortlaufender Verseifung violett. Es fielen tiefgrüne, seidige Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz aus, die bei Trocknung über Phosphorpentoxid im Ölpumpenvak. blauviolett wurden. Nach dem Rühren wurde der gesamte Kolbeninhalt in 250 ccm Wasser gegeben und mit verd. Salzsäure angesäuert. Der anfallende rote Niederschlag wurde abgenutscht. Ausb. 850 mg (98%). Schmp. 253° (aus Aceton kleine, körnige, rote Kristalle). **12** löst sich in viel Aceton rot, nach Zugabe von einigen Tropfen Wasser wird diese Lösung rotviolett. In Benzol löst sich **12** ebenfalls rot, in Methanol dagegen rotviolett.

IR (in KBr): —OH breite Absorption um 3000/cm; im Bereich von 1700–1500/cm: 1680, 1630, 1590 und 1560/cm.

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (278.3) Ber. C 73.38 H 3.62 Gef. C 73.53 H 3.78

b) *Aus 6 in saurem Medium*: 4.47 g (21.5 mMol) **6** wurden in 20 ccm Wasser, 60 ccm Eisessig und 4 ccm konz. Salzsäure gelöst und 2 Stdn. bei 40° gerührt. Der anfallende rote Niederschlag wurde abgenutscht, das Filtrat in 1 l Wasser gegossen und das dadurch erneut anfallende rote Produkt isoliert. Gesamtausb. 2.9 g (97%). Schmp. 248–253° (aus Aceton). Misch-Schmp. mit dem nach Versuch 4a) dargestellten **12** 250–252°. Das IR-Spektrum (in KBr) stimmte überein mit dem nach Versuch 4a) dargestellten **12**.

Gef. C 72.98 H 3.72

c) *Aus 6 durch Pyrolyse mit Natriumhydrogensulfat*: In der im Versuch 1) beschriebenen Apparatur wurden 2.6 g (12.49 mMol) **6** mit 200 mg $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ versetzt und während 30 Min. langsam auf 135° (Innentemp.) erhitzt. Die Methanolabspaltung begann bei 80°. Der Kolbeninhalt färbte sich rot. Im Kolben verblieben 1.63 g rotes Produkt (94%), das sich als **12** erwies. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach Versuch 4a) dargestellten **12** 249 bis 251°. Im IR-Spektrum (in KBr) bestand ebenfalls Übereinstimmung.

Gef. C 72.82 H 4.02

[131/66]