

Heinrich Wamhoff, Gerhard Schorn und Friedhelm Korte

Acyl-lacton-Umlagerung, XXXVII¹⁾

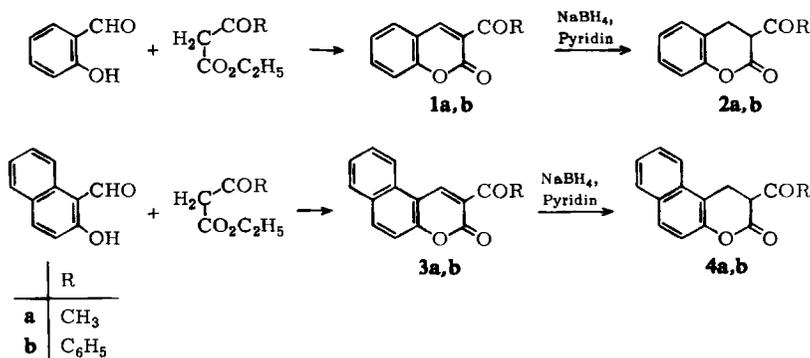
Zur Synthese und Umlagerung bi- und tricyclischer α -Acyl- δ -lactone

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 13. Oktober 1966)

Durch Hydrierung von 3-Acyl-cumarinen (**1**, **3**, **5**) mit NaBH_4 erhält man 3-Acyl-3.4-dihydro-cumarine (**2**, **4**, **6**). Die Keto-Enol-Tautomerie der 3-Acetyl- und 3-Benzoyl-3.4-dihydro-cumarine wird IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Umlagerung in 10% Chlorwasserstoff/Äthanol führt zu 2-Äthoxy-2-methyl(phenyl)-3-äthoxycarbonyl-chromanen (**7**), die beim Erhitzen in Polyphosphorsäure ein Mol. Äthanol abspalten und in 2-Methyl(Phenyl)-3-äthoxycarbonyl-4*H*-chromene (**9**) übergehen.

Vor einigen Jahren wurde über die protonenkatalysierte Umlagerung von 3-Äthoxyl- und 3-Formyl-3.4-dihydro-cumarinen berichtet²⁾. Nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung³⁾ kann man in glatter und schonender Reaktion das aus Benzoyl-essigester und Salicylaldehyd leicht zugängliche 3-Benzoyl-cumarin (**1b**)⁴⁾ zum 3.4-Dihydro-cumarin **2b** hydrieren. Diese Reaktion ermöglicht es, einige durch Esterkondensation nicht zugängliche bi- und tricyclische 3-Acyl- δ -lactone in guten Ausbeuten darzustellen, denn durch die erfahrungsgemäß schwach aktivierte Methylen-Gruppe in 3-Stellung sind Esterkondensationen mit 3.4-Dihydro-cumarin erschwert und gelingen erst durch Verwendung von Grignard-Verbindungen als Kondensationsbasen²⁾.



¹⁾ XXXVI. Mitteil.: F. Korte und A. Kiskeri Bocz, Chem. Ber. 99, 1918 (1966).

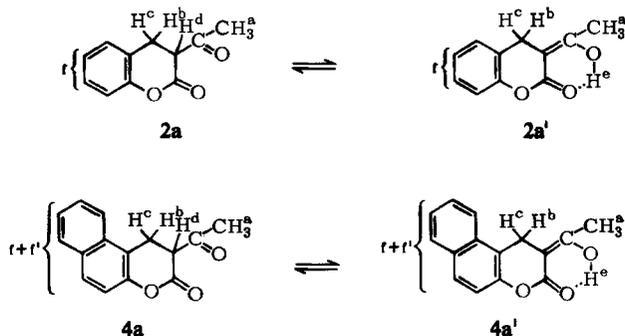
²⁾ F. Korte und K. H. Büchel, Chem. Ber. 93, 1025 (1960).

³⁾ S. B. Kadin, J. org. Chemistry 31, 620 (1966).

⁴⁾ E. Knoevenagel und R. Arnot, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4496 (1904).

Ersetzt man den Salicylaldehyd durch 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd, so bilden sich die entsprechenden 3-Acyl-5.6-benzo-cumarine **3^{5,6)}**, die in gleicher Weise mit Natriumborhydrid zu 3-Acyl-5.6-benzo-3.4-dihydro-cumarinen **4** reagieren:

Bei der Hydrierung von 3-Acetyl-cumarin (**1a**)⁷⁾ und 3-Acetyl-5.6-benzo-cumarin **3a**⁵⁾ erhält man gut kristallisierte Verbindungen mit zufriedenstellenden Analysenergebnissen, die jedoch über einen Bereich von 10° schmelzen und mit FeCl₃ eine starke Farbreaktion geben. Offensichtlich liegt ein festes Gemisch von Keto- und Enolform vor. Durch häufiges Umkristallisieren aus Äthanol gelingt es, durch Anreicherung der Ketoformen die Schmelzbereiche zu verringern. Ein ähnliches Verhalten beobachteten *Dean et. al.*⁸⁾ nach katalytischer Hydrierung von α -Acetyl-cumarin mit Pd/Kohle.



In den IR-Spektren findet man im Bereich 1500–1700/cm zahlreiche Banden unterschiedlicher Intensität. Das Fehlen einer ausgeprägten OH-Bande deutet zudem auf die Ausbildung einer starken Wasserstoffbrückenbindung zur benachbarten Lacton-Carbonylgruppe hin, die ihrerseits zu tieferer Wellenzahl verschoben wird^{9–11)}.

Tab. 1. IR-Banden der 3-Acyl-3.4-dihydro-cumarine **2a,b** und **4a,b** (cm⁻¹, CHCl₃)

Verbindung	Ketoform		chelatisierte Enolform a'	
	Lacton	CH ₃ CO	OH	Lacton C=C (Enol)
2a	1760 *)	1720 *)	2500–2900 *)	1660 1605
4a	1765 *)	1720 *)	2500–2900 *)	1660 1600
2b	1765	1690	—	—
4b	1770	1690	—	—

*) sehr schwach.

In ausgezeichneter Übereinstimmung hiermit sind die NMR-spektroskopischen Daten dieser Verbindungen. Wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, findet man bei Aufnahme in CDCl₃ nahezu die reinen Enolformen **2a'** und **4a'**, die durch folgende Tatsachen gekennzeichnet sind:

⁵⁾ E. Knoevenagel und F. Schroeter, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 4486 (1904).

⁶⁾ K. Bartsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 1974 (1903).

⁷⁾ E. Knoevenagel, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 732 (1898).

⁸⁾ F. M. Dean, A. Robertson und W. B. Whalley, J. chem. Soc. [London] 1950, 895.

⁹⁾ R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff und R. R. Brattain, J. Amer. chem. Soc. 71, 1068 (1949).

¹⁰⁾ R. S. Rasmussen und R. R. Brattain, J. Amer. chem. Soc. 71, 1073 (1949).

¹¹⁾ J. D. Park, H. A. Brown und J. R. Lacher, J. Amer. chem. Soc. 75, 4753 (1953).

Tab. 2. NMR-Signal-Lagen der Protonen der 3,4-Dihydro-cumarine **2a**, **b**, **4a**, **b** u. **6a**, **b** (DMSO = Hexadeutero-dimethylsulfoxid; TMS = 10 τ , J in Hz)

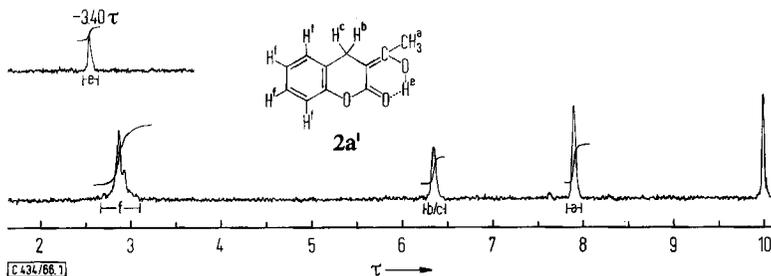
Verb.	tautom. Form	Solvens	H ^a	H ^{b/c}	H ^d	H ^e	H ^f	H ^g	H ^h	Bemerkungen
2a	a'	CDCl ₃	7.90	6.38*)	—	—3.40	2.6—3.1	—	—	100% Enolform
2a	a	DMSO	7.70	6.95	5.86	—	2.5—3.2	—	—	81% Ketoform
				6.63	$J_{db} = J_{dc} =$ 7.6					
	a'		7.90	$J_{bc} = 16.2$ 6.3*)	—	—2.37	2.5—3.2	—	—	19% Enolform
4a	a'	CDCl ₃	7.81	6.15*)	—	—3.57	1.9—3.0	—	—	100% Enolform
4a	a	DMSO	7.67	6.39	5.64	—	1.8—2.9	—	—	65% Ketoform
					$J_{db} = J_{dc} =$ 7.7					
	a'		7.77	6.1*)	—	—	1.8—2.9	—	—	35% Enolform
2b	a	CDCl ₃	—	6.90	5.29	—	1.9—3.0	—	—	100% Ketoform
				6.47	$J_{db} = 7.0$ $J_{dc} = 9.0$					
	a		—	6.50	5.19	—	1.7—2.9	—	—	100% Ketoform
				6.28	$J_{db} = 8.5$ $J_{dc} = 9.0$					
6a	—	CDCl ₃	—	6.58	6.22	—	2.5—3.2	5.80	8.80	
				6.86	$J_{db} = 6.8$ $J_{dc} = 7.8$			$J_{hg} = 7.1$	$J_{hg} = 7.1$	
	b		—	6.18	6.09	—	1.7—2.9	5.79	8.80	
				6.37	$J_{db} = 6.5$ $J_{dc} = 9.2$			$J_{hg} = 7.1$	$J_{hg} = 7.1$	

*) Durch die zu hohen J/δ -Werte gelingt es nicht, die äußeren Linien sichtbar zu machen. Daher entfallen Angaben über τ -Werte sowie J_{bc} .

1. Die Signale der Methylgruppen erscheinen bei 7.8 bzw. 7.9 τ , liegen also in einem Bereich, der für die Methylsignale enolisierter β -Keto-ester bekannt ist¹²⁻¹⁴).

2. Die Protonen H^b und H^c sollten als AB-System 4 Linien zeigen. Auf Grund der Tatsache, daß sie chemisch nahezu äquivalent sind, ergibt sich für diese AB-Systeme ein großer J/δ -Wert, wodurch die äußeren Linien dieser Spektren auch nach Speicherung nicht in Erscheinung treten, sondern nur eine Linienverbreiterung zur Folge haben (Halbwertsbreite etwa 3.5 Hz; zum Vergleich Halbwertsbreite des TMS-Signals 1.3 Hz).

3. Außer den Aromatenprotonen findet man ferner bei -3.4 bzw. -3.57 τ ein sehr schwach abgeschirmtes Proton, das Proton der Wasserstoffbrücke.



Abbild. 1. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von **2a'** bei 60 MHz in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard

Nimmt man nun die NMR-Spektren der 3-Acetyl-lactone **2a** und **4a** in einem polaren Lösungsmittel wie Hexadeutero-dimethylsulfoxid auf, so verschiebt sich das Gleichgewicht zu Gunsten der Ketoformen **2a** und **4a**. Die Signale der Protonen von Enol- und Ketoform treten nebeneinander auf, und es ist möglich, aus der Integration der einzelnen Signalintensitäten das jeweilige Verhältnis von Keto- und Enolform abzuschätzen *).

Bei den nun im Gemisch vorliegenden Ketoformen koppelt das Proton H^d mit H^b und H^c. Wir erhalten ein Spektrum vom ABM-Typ mit je vier Linien für H^b, H^c und H^d. Neben der Methylgruppe an der enolischen Doppelbindung erscheint ein weniger stark verschobenes zweites Signal der Methylprotonen im Acetylrest. Ähnliche Kopplungen liefern die 3-Benzoyl-3,4-dihydro-cumarine **2b** und **4b**, die in Übereinstimmung mit früheren Messungen an α -Benzoyl- δ -lactonen¹⁵ in CDCl_3 keine meßbare Enolisierung zeigen.

3-Benzoyl-5,6-benzo-3,4-dihydro-cumarin (**4b**) und vermutlich auch 3-Acetyl-5,6-benzo-3,4-dihydro-cumarin (**4a**) erhielten *Hellmann* und *Pohlmann*¹⁶) durch Umsetzung von Äthoxy-magnesium-benzoylessigester bzw. -acetessigester mit α -Dimethylaminomethyl- β -naphthol. Im letzteren Falle glaubten sie jedoch, daß bereits unter

*) Um eine exakte Einstellung des Gleichgewichts zu gewährleisten, wurden die Lösungen erst nach 3-5tägig. Stehenlassen vermessen.

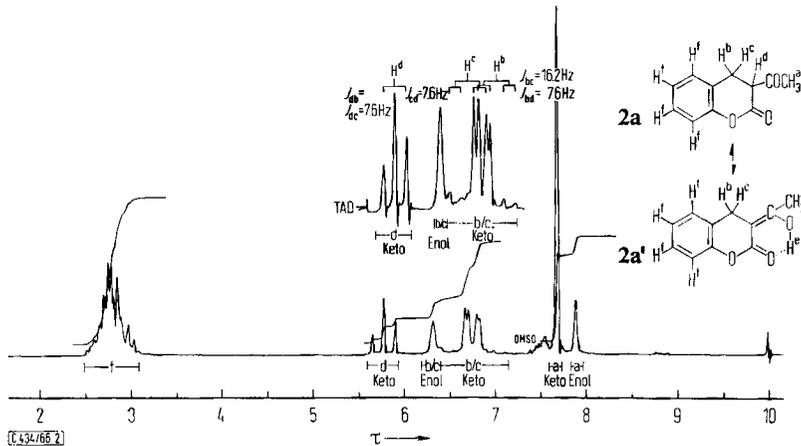
12) *H. Suhr*, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S 302, Springer-Verlag, Berlin 1965.

13) *J. L. Burdett* und *M. T. Rogers*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2105 (1964).

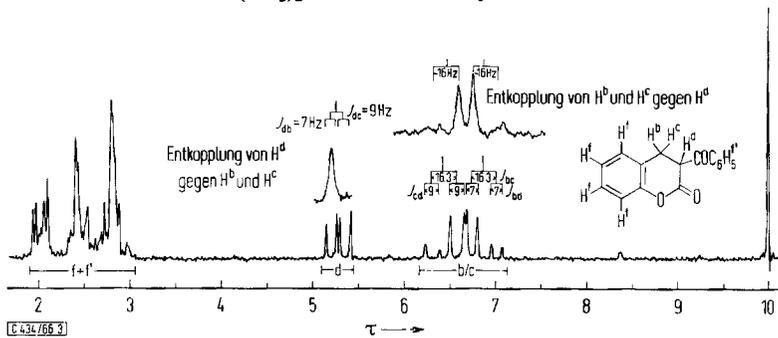
14) Eigene Messungen: z. B. Acetessigester 8.06 τ für $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-$ (in CDCl_3).

15) *F. Korte* und *F. Wüsten*, Tetrahedron [London] **19**, 1423 (1963).

16) *H. Hellmann* und *J. L. W. Pohlmann*, Liebigs Ann. Chem. **642**, 40 (1961).



Abbild. 2. Kernmagnetisches Resonanzspektrum der Ketoform **2a** im Gemisch mit Enolform **2a'** bei 60 MHz in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ mit Tetramethylsilan als innerem Standard



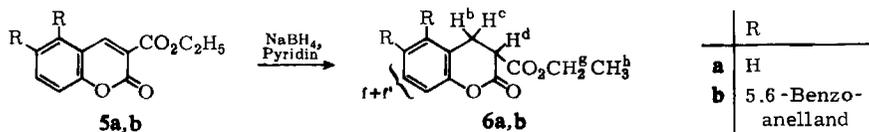
Abbild. 3. Kernmagnetisches Resonanzspektrum von **2b** bei 60 MHz in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard. Durch Verwendung eines Entkopplers wurden gleichzeitig die Kopplungen der Protonen H^b mit H^d sowie H^c mit H^d aufgehoben, wodurch für H^d ein Singulett und im umgekehrten Falle für H^b und H^c je ein Dublett entsteht¹⁷⁾

den Kondensationsbedingungen eine Acyl-lacton-Umlagerung zur 2-Methyl-naphtho-[1'.2':5.6]pyran-carbonsäure-(3) stattgefunden habe. Diese Carbonsäure ist nicht nur mit dem von uns erhaltenen Acyl-lacton **4a** isomer, sondern besitzt auch den gleichen Schmelzpunkt und ein übereinstimmendes IR-Spektrum¹⁸⁾, so daß der Verdacht naheliegt, daß die Autoren tatsächlich **4a** vorliegen hatten, welches bei der Aufnahme des IR-Spektrums auf Grund seiner Enolisierung und Chelatisierung das Vorliegen einer α,β -ungesättigten Pyran-carbonsäure vortäuschte. Die 2-Methyl-naphtho-[1'.2':5.6]pyran-carbonsäure-(3) läßt sich jedoch durch vorsichtige Verseifung von **9b** erhalten. Schmelzpunkt ($251 - 253^\circ$) und IR-Spektrum stimmen mit der beschriebenen Säure¹⁸⁾ nicht überein.

¹⁷⁾ Bei dem durch Entkopplung zurückbleibenden AB-System für die Protonen H^b und H^c ergeben die äußeren Linien dieses Systems aus apparativen Gründen keine reinen Einzellinien.

¹⁸⁾ Dissertat. *J. L. W. Pohlmann*, Univ. Tübingen 1961, S. 49.

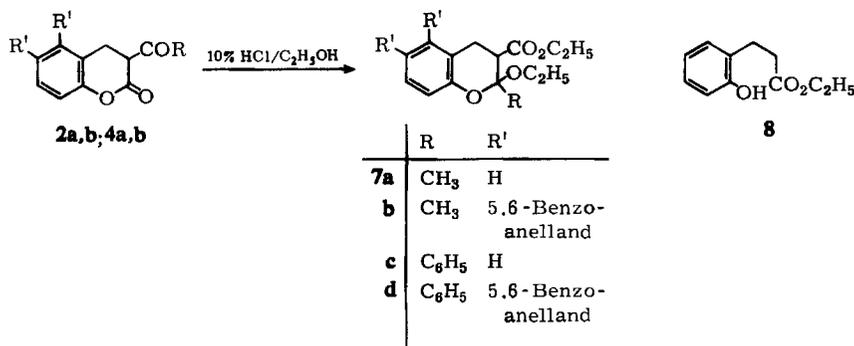
3-Cyan-3.4-dihydro-cumarine lassen sich durch Hydrierung mit Natriumborhydrid nicht erhalten. Jedoch gelingt es, ausgehend von den Cumarinen **5a** und **5b**^{5,19)} in guten Ausbeuten die 3-Äthoxycarbonyl-3.4-dihydro-cumarine **6a**²⁰⁾ und **6b**¹⁶⁾ zu synthetisieren:



Über Abfangreaktionen an den 3-Acyl- und 3-Äthoxycarbonyl-3.4-dihydro-cumarinen **2**, **4** und **6** werden wir in Kürze berichten.

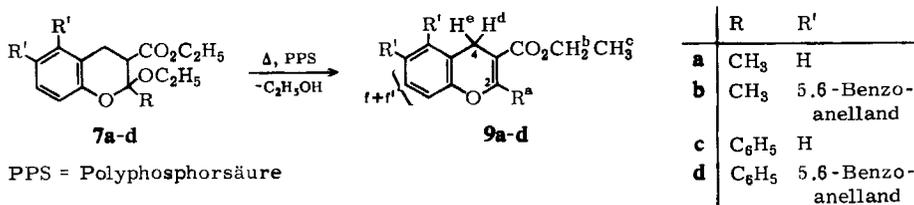
Umlagerung zu Chromanen und 5.6-Benzo-chromanen

Die erhaltenen bi- und tricyclischen α -Acyl- δ -lactone liefern in 10% Chlorwasserstoff/Äthanol unter Acyl-lacton-Umlagerung die Chromane **7a–d**. Nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur tritt Lösung ein, und nach einigem Stehenlassen



krystallisieren sodann die Chromane **7a–d** direkt aus. In alkalischer Lösung sind die 3-Acyl-3.4-dihydro-cumarine unbeständig. Beim Versuch einer Umlagerung in Äthanol mit 0.1 Mol Natriumäthylat als Umlagerungskatalysator erhält man unter Abspaltung des Acylrestes und Öffnung des Lactonringes α,β -Dihydro-cumarsäure-äthylester (**8**)²⁾.

Erhitzt man die Chromane **7a–d** im Stickstoffstrom in Gegenwart von Polyphosphorsäure, so spaltet sich 1 Mol. Äthanol ab unter Bildung der 2-Methyl(Phenyl)-3-äthoxycarbonyl-4*H*-chromene **9a–d**.



PPS = Polyphosphorsäure

¹⁹⁾ E. Knoevenagel, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2585 (1898).

²⁰⁾ K. Friedrich und H. Kreuzsner, Angew. Chem. **72**, 780 (1960).

Die Strukturen der erhaltenen Chromene stehen im Einklang mit ihren IR- und NMR-Spektren (Tab. 3).

Tab. 3. IR-Banden und NMR-Signale von **9a–d** (NMR: Lösungsmittel CDCl_3 , TMS = 10 τ ; IR: Solvens CHCl_3 , cm^{-1})

Verb.	H ^a	H ^b	H ^c	H ^{d/e}	H ^f	Ester	$\text{C}=\text{C}$
9a	7.64	5.79 $J = 7 \text{ Hz}$	8.71 $J = 7 \text{ Hz}$	6.42	2.7–3.3	1705	1645
9b	7.55	5.70 $J = 7 \text{ Hz}$	8.62	6.12	2.0–3.0	1705	1655
9c	s. H _f	6.01 $J = 7.5 \text{ Hz}$	9.04 $J = 7.5 \text{ Hz}$	6.22	2.4–3.1	1690	1650
9d	s. H _f	5.96 $J = 7 \text{ Hz}$	9.03 $J = 7 \text{ Hz}$	6.02	2.1–3.0	1690	1655

Auch in diesem Falle sollten die Protonen H^d und H^e als AB-System 4 Linien zeigen. Jedoch sind sie, wie am Modell leicht zu sehen, chemisch äquivalent und besitzen ebenfalls einen großen J/δ -Wert, der die äußeren Linien nicht sichtbar werden läßt. Die Protonen H^b und H^c der Estergruppe wandern bei Einführung eines Phenylrestes in 2-Stellung nach höherem Feld. Aus der sterischen Anordnung erkennt man, daß die Anisotropie des Sekundärfeldes des Phenylsubstituenten der Grund für diese Verschiebung ist.

Beim Stehenlassen an der Luft zersetzen sich die Chromene unter Verfärbung. Unter Stickstoff eingeschmolzen, sind sie jedoch längere Zeit haltbar.

Wir danken Fräulein H. Zinn und Fräulein S. Ohlendorf für die geschickte Mitarbeit bei der Ausführung der Versuche. Herrn H. Lander sind wir für die Durchführung der NMR-Messungen sowie für wertvolle Diskussionsbeiträge zu den Spektren zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

(Mitbearbeitet von H. Zinn und S. Ohlendorf)

Die UV-Spektren wurden in Methanol (* = Schulter) mit dem Beckman-Spektrophotometer DK 2, die IR-Spektren in CHCl_3 mit den Perkin-Elmer Spektrophotometern 237 und 221 (mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit) aufgenommen. Für die Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian A-60-Spektrometer (innerer Standard: Tetramethylsilan = 10 τ) in Verbindung mit den Varian-Geräten „Time Averaging Computer C 1024“ und „Spin-Decoupler V 6058 A“. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Analysen wurden ausgeführt vom Mikroanalytischen Laboratorium A. Bernhardt, Mülheim-Ruhr.

Die Herstellung der 3-Acyl- und 3-Äthoxycarbonyl-cumarine und -5,6-benzo-cumarine ist in l. c.^{4–7,18)} beschrieben.

3-Benzoyl-3,4-dihydro-cumarin (2b): Die Darstellung erfolgte nach l. c.³⁾. Man erhält aus 25.4 g (100 mMol) **1b** mit 3.78 g (100 mMol) NaBH_4 in 150 ccm Pyridin 22.7 g (92%) **2b**. Aus Äthanol lange Nadeln vom Schmp. 102° (Lit.³⁾ 100–101°. UV: λ_{max} (log ϵ) 273*, 245.5, 208 $\text{m}\mu$ (3.61, 4.26, 4.25).

3-Acetyl-3,4-dihydro-cumarin (2a): 38.0 g (200 mMol) **1a** werden unter Eiskühlung in 300 ccm trockenem Pyridin unter kräftigem Rühren und nach mit 7.56 g (200 mMol) NaBH_4 versetzt. Nach 3–4 Stdn. gibt man die inzwischen weitgehend erstarrte Masse zu 2.5 l 2*n* HCl. Nach kurzer Zeit wird das ölig angefallene Produkt fest. Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 72–85° (Lit.⁸⁾: 58–63°. UV: λ_{max} (log ϵ) 288*, 273, 207.5 μ (3.42, 3.57, 4.13).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (190.2) Ber. C 69.46 H 5.30 Gef. C 69.42 H 5.40

3-Acetyl-5,6-benzo-3,4-dihydro-cumarin (4a) bildet sich ähnlich **2a** aus 46.7 g (200 mMol) **3-Acetyl-5,6-benzo-cumarin (3a)**⁵⁾ und 7.56 g (200 mMol) NaBH_4 in 300 ccm Pyridin. Ausb. 44 g (93%). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 155–157°. UV: λ_{max} (log ϵ) 277, 228 μ (4.14, 4.78).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (240.2) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 75.01 H 5.04

3-Benzoyl-5,6-benzo-3,4-dihydro-cumarin (4b): Analog zu **2b** erhält man aus 30.0 g (100 mMol) **3-Benzoyl-5,6-benzo-cumarin (3b)**, 3.8 g (100 mMol) NaBH_4 in 300 ccm Pyridin 30 g (100%) **4b**. Aus Äthanol feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 162–163° (Lit.¹⁶⁾: 158–160°. UV: λ_{max} (log ϵ) 279, 229 μ (3.98, 4.91).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (302.3) Ber. C 79.45 H 4.67 Gef. C 79.37 H 4.71

3-Äthoxycarbonyl-3,4-dihydro-cumarin (6a) wird ähnlich **2b** aus 43.2 g (200 mMol) **5a**⁵⁾ in 300 ccm Pyridin mit 7.6 g (200 mMol) NaBH_4 erhalten. Ausb. 38.5 g (88%). Aus Äthanol Schmp. 51–52.5° (Lit.²⁰⁾: 53–55°. UV: λ_{max} (log ϵ) 223, 205 μ (3.75, 4.13). IR (CHCl_3): Lacton 1775, Ester 1740/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (220.2) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.18 H 5.69

3-Äthoxycarbonyl-5,6-benzo-3,4-dihydro-cumarin (6b): Analog **6a** bilden sich aus 33.0 g (120 mMol) **5b**¹⁹⁾ und 4.6 g (120 mMol) NaBH_4 in 300 ccm Pyridin 29.6 g (85%) **6b**. Aus Äthanol Schmp. 114° (Lit.¹⁶⁾: 114–115°. UV: λ_{max} (log ϵ) 279, 229 μ (3.71, 4.82). IR (CHCl_3): Lacton 1780, Ester 1745/cm.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22 Gef. C 71.20 H 5.40

2-Äthoxy-2-methyl-3-äthoxycarbonyl-chroman (7a): 7.6 g (40 mMol) **2a** werden in 40 ccm 10% Chlorwasserstoff/Äthanol bei Raumtemp. eingerührt. Das Dihydrocumarin geht nach kurzer Zeit in Lösung. Nach 12 Stdn. gießt man in überschüss. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ein und trennt das ausfallende Öl mit Äther ab. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels hinterbleibt ein Öl, das für die Weiterverarbeitung genügend rein ist. IR (Film): Ester 1745/cm.

2-Äthoxy-2-methyl-3-äthoxycarbonyl-5,6-benzo-chroman (7b): 10.0 g (30 mMol) **4a** werden bei Raumtemperatur in 100 ccm 10% Chlorwasserstoff/Äthanol gerührt, wobei das Dihydrocumarin nach und nach in Lösung geht. Man läßt nun ohne Rühren stehen. Nach kurzer Zeit setzt die Kristallisation von **7b** ein. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 5.0 g (38%), Schmp. 101°. IR (CHCl_3): Ester 1735/cm. Beim Stehenlassen an der Luft tritt alsbald Zersetzung ein, so daß keine Analysenergebnisse angegeben werden können. Es empfiehlt sich Weiterverarbeitung zu **9b**.

2-Äthoxy-2-phenyl-3-äthoxycarbonyl-chroman (7c) erhält man analog **7a** durch Rühren von 10 g (40 mMol) **2b** in 70 ccm 10% Chlorwasserstoff/Äthanol. Nach 72 Stdn. ist die Reaktion beendet. Das anfallende Öl kristallisiert nach kurzem Stehenlassen. Aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 96–98°. IR (CHCl_3): Ester 1745/cm. UV: λ_{max} (log ϵ) 277.5, 271, 208 μ (3.44, 3.39, 4.36).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4$ (326.4) Ber. C 73.60 H 6.79 Gef. C 73.71 H 6.92

2-Äthoxy-2-phenyl-3-äthoxycarbonyl-5.6-benzo-chroman (7d): Analog zu **7b** erhält man aus 15.1 g (50 mMol) **4b** in 100 ccm 10% Chlorwasserstoff/Äthanol nach 48 Stdn. Stehenlassen in der Kälte 16.7 g (90%) **7d**. Aus Äthanol Schmp. 110–113°. IR (CHCl₃): Ester 1735/cm. UV: λ_{\max} (log ϵ) 328, 287, 276, 231 m μ (3.45, 3.70, 3.83, 4.96).

C₂₄H₂₄O₄ (376.4) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.71 H 6.64

2-Methyl-3-äthoxycarbonyl-4H-chromen (9a): 10.5 g (40 mMol) **7a** werden 2 Stdn. mit 2–3 Tropfen Polyphosphorsäure im Stickstoffstrom auf 120° erhitzt. Das zurückbleibende Öl wird anschließend fraktioniert. Man erhält **9a** beim Sdp._{0.01} 81–84° als farbloses Öl, das in der Vorlage kristallisiert. Ausb. 5.3 g (61%). Aus Äthanol Schmp. 43°. UV: λ_{\max} (log ϵ) 275.5, 211 m μ (3.84, 4.19).

C₁₃H₁₄O₃ (218.2) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.46 H 6.57

2-Methyl-3-äthoxycarbonyl-5.6-benzo-4H-chromen (9b) wird analog zu **9a** durch 1.5stdg. Erhitzen von 2.0 g (6 mMol) **7b** mit Polyphosphorsäure auf 80–90° erhalten. Das erhaltene Öl kristallisiert nach kurzem Stehenlassen. Aus Äthanol 1.25 g (75%) **9b** vom Schmp. 82°. UV: λ_{\max} (log ϵ) 268.5, 259, 219 m μ (4.24, 4.17, 4.79).

C₁₇H₁₆O₃ (268.3) Ber. C 76.10 H 6.01 Gef. C 75.96 H 6.14

Durch alkalische Verseifung erhält man *2-Methyl-5.6-benzo-4H-chromen-carbonsäure-(3) (2-Methyl-naphtho[1'.2':5.6]pyran-carbonsäure-(3))*: 0.8 g (3 mMol) **9b** liefern durch 2stdg. Erwärmen mit 1.5 g KOH in 5 ccm Äthanol und 50 ccm Äther 0.5 g (71%) der Carbonsäure. Schmp. 251–253°. IR (KBr): –OH 3100–2400, C=O 1690/cm.

2-Phenyl-3-äthoxycarbonyl-4H-chromen (9c): Analog **9b** bilden sich durch 2.5stdg. Erhitzen von 10 g (30 mMol) **7c** 7.5 g (90%) **9c**. Aus Äthanol seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 50–51°. UV: λ_{\max} (log ϵ) 278, 220*, 207 m μ (3.82, 4.24, 4.41).

C₁₈H₁₆O₃ (280.3) Ber. C 77.12 H 5.75 Gef. C 76.70 H 5.76

2-Phenyl-3-äthoxycarbonyl-5.6-benzo-4H-chromen (9d): 12.5 g (33 mMol) **7d** ergeben nach 4stdg. Erhitzen auf 120° mit einigen Tropfen Polyphosphorsäure 9.8 g (90%) **9d**. Aus Äthanol derbe Spieße vom Schmp. 108°. UV: λ_{\max} (log ϵ) 268, 232, 217 m μ (4.19, 4.54, 4.71).

C₂₂H₁₈O₃ (330.4) Ber. C 79.98 H 5.49 Gef. C 79.92 H 5.74

[434/66]