

Hans Behringer und Peter Heckmaier¹⁾

Diels-Alder-Reaktion von α -Pyrone n mit elektronenreichen Olefinen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. August 1968)

Im Sinne einer *Diels-Alder*-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf geben Cumalinsäureester (**1**) mit Ketenacetalen 1:1-Addukte der Struktur **3**. Ihre Thermolyse führt zu 4-Alkoxy-benzoesäureestern, die Solvolyse zu 4-Alkoxy-isophthalsäuren bzw. -estern. **1** nimmt 2 Mol Äthylvinyläther (als elektronenreiches Dienophil) unter CO₂-Abspaltung auf. Mit 1.1-Bis-[*p*-dimethylamino-phenyl]-äthen (**13**) und **1** unterbleibt die Dien-Synthese; es erfolgt vermutlich Anlagerung an die 5.6-Doppelbindung des Pyronrings zu **15**.

Aus Ketendiäthylacetal und Isodehydracetsäure-äthylester bzw. seinem 3-Nitroderivat entstehen unmittelbar die Benzoesäure-äthylester **10a** bzw. **10b**. Auch Ketenaminale, Keten-*O,N*-acetal oder das Inamin **16** reagieren mit Cumalinsäureestern entsprechend zu **12a**, **12b** und **17**.

Als 1.3-Dipolarophil addiert das Addukt **3c** Diazomethan bzw. Phenylazid zu tricyclischen Reaktionsprodukten der vermutlichen Struktur **18** bzw. **20**, deren Pyrolyse untersucht wird.

α -Pyrone und einige seiner Derivate können, wie lange bekannt ist, als Diene bei der *Diels-Alder*-Reaktion mit elektronenarmen Dienophilen verwendet werden^{2,3)}. U. W. wurde dieser präparativ interessante (wegen der möglichen Überführung der Cycloadditionsprodukte in aromatische Verbindungen) Reaktions-Typ noch nicht auf elektronenreiche Dienophile übertragen.

A. Bicyclische Reaktionsprodukte

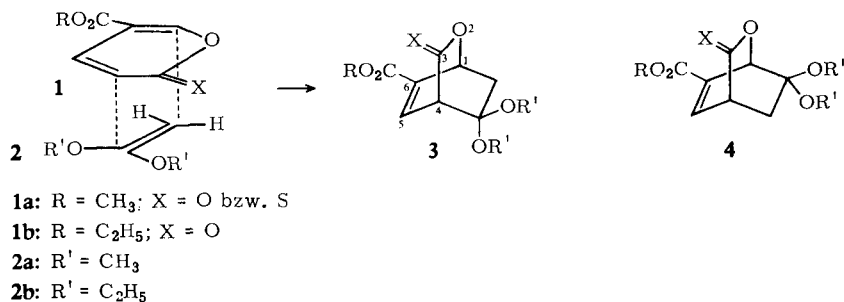
1. Cumalinsäureester und Ketenacetale

Wir fanden, daß zwar α -Pyrone selbst *nicht* zur Anlagerung an die elektronenreiche Doppelbindung des Ketendiäthylacetals befähigt ist, daß aber Cumalinsäureester **1a**, **b** in siedendem Benzol in guten Ausbeuten 1:1-Addukte liefern (Tab. 1).

¹⁾ Aus der Dissertat. P. Heckmaier, Univ. München 1967.

²⁾ O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **490**, 257 (1931).

³⁾ J. Fried und R. C. Elderfield, J. org. Chemistry **6**, 577 (1941); J. D. Bu'Lock und H. G. Smith, J. chem. Soc. [London] **1960**, 502; H. E. Zimmermann und R. M. Dauffer, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1514 (1960); G. Märkl, Chem. Ber. **96**, 1441 (1963).

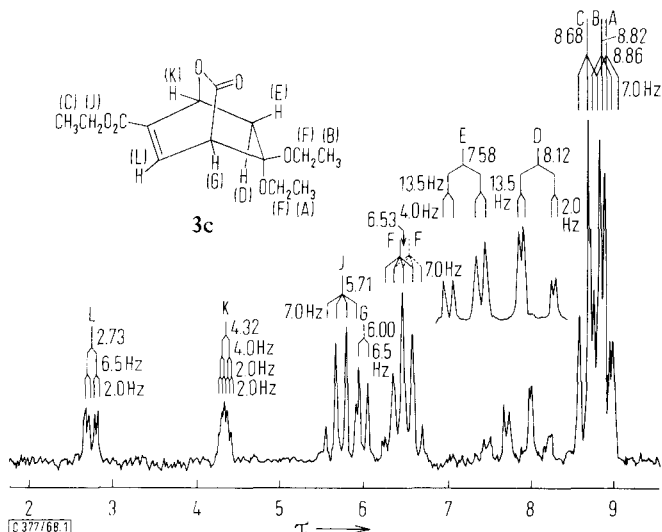
Tab. 1. *Diels-Alder*-Addukte aus Cumalinsäureestern und Ketenacetalen

	R	R	X	% Ausb.	$\nu_{\text{CO-Lacton}}$ cm ⁻¹	$\nu_{\text{CO-Ester}}$ cm ⁻¹
3a	CH ₃	CH ₃	O	65	1775	1720
3b	CH ₃	C ₂ H ₅	O	79–94	1790	1710
3c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	O	79	1772	1710
3d	CH ₃	C ₂ H ₅	S	53	*)	1722

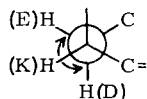
*) Die Lage der $\nu_{\text{C=S}}$ -Bande läßt sich nicht sicher festlegen.

Das qualitative Verhalten gegenüber Permanganat und Brom bzw. Hydrogencarbonat und kaltem Alkali sowie die katalytische Druckhydrierung von **3b**, **c** zu Dihydroderivaten – vermutlich liegt ein Isomerengemisch vor – weist auf ihren Charakter als α,β -ungesättigte Carbonsäureester und Lactone hin.

Eine eindeutige Festlegung der Struktur gelingt am Beispiel **3c** mit Hilfe des Kernresonanzspektrums (Abbild. 1). Durch die später zu besprechenden Umwandlungen in aromatische Verbindungen wird sie erhärtet.

Abbild. 1. NMR-Spektrum von **3c** in CDCl₃ mit Tetramethylsilan als internem Standard

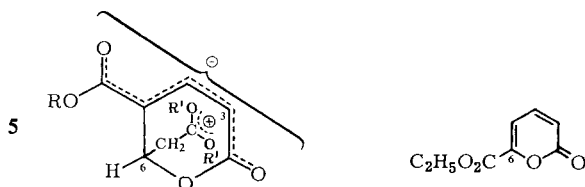
Die bicyclische Formel wird durch die beiden magnetisch nicht äquivalenten Ketal-Äthylgruppen bzw. die Protonen D und E sowie durch die Kopplungen zwischen K und D, E gestützt. Eigentlich sollte für die Aufspaltungen J_{DK} und J_{EK} der Protonen D und E mit K in einem ungespannten System nach Karplus und Anderson⁴⁾ der gleiche Wert gefunden werden, weil die Bindung C—H(K) Halbiertende des Dieder-Winkels (E)H—C—H(D) ist. Der Unterschied von 2 Hz läßt sich als Hinweis auf eine gewisse Ringspannung auffassen.



Im IR-Spektrum (vgl. Tab. 1) mögen die relativ hohen Wellenzahlen für die Carbonylschwingungen der Lactonbrücke bei **3a–c** ebenfalls mit der Ringspannung zusammenhängen. Die CO-Schwingungen der Alkoxy-carbonyl-Gruppen fallen in den in der Literatur⁵⁾ für α,β -ungesättigte Ester angegebenen Bereich.

Es gibt bis jetzt keine Anhaltspunkte für das Auftreten der isomeren Verbindungen **4**. Ihre Bildung ist auch mit Rücksicht auf die bekannten Reaktionsweisen des Ring-systems gegenüber Nucleophilen (nur die C-Atome 2, (4) und 6 sind elektrophile Zentren) unwahrscheinlich. Ein Angriff in Position 6 wird dabei, wie auch experimentell bestätigt wurde^{6,7)}, durch Elektronenacceptor-Substituenten in 5-Stellung erleichtert.

Eine mögliche polare Zwischenstufe **5** dürfte zweifelsohne ganz erheblich stabiler sein als eine solche, bei der primär der nucleophile Methylen-Kohlenstoff des Ketals mit dem Ring-C-Atom 3 verknüpft ist⁸⁾.



Im *Pyron-(2)-carbonsäure-(6)-äthylester* entspricht C-Atom 6 dem α -Kohlenstoffatom eines α,β -ungesättigten Esters, weshalb im Gegensatz zu den Estern der Cumalinsäure ein nucleophiler Angriff an dieser Stelle nicht in Frage kommt; er erscheint möglich in 3- oder 5-Stellung. Der Pyroncarbonsäureester reagiert jedoch auch in siedendem Mesitylen *nicht* mit Ketendiäthylacetal.

⁴⁾ M. Karplus und D. H. Anderson, J. chem. Physics **30**, 6 (1959); J. A. Pople und A. A. Bothner-By, ebenda **42**, 1339 (1965).

⁵⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, übersetzt von W. Brügel, 2. Aufl., Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1966.

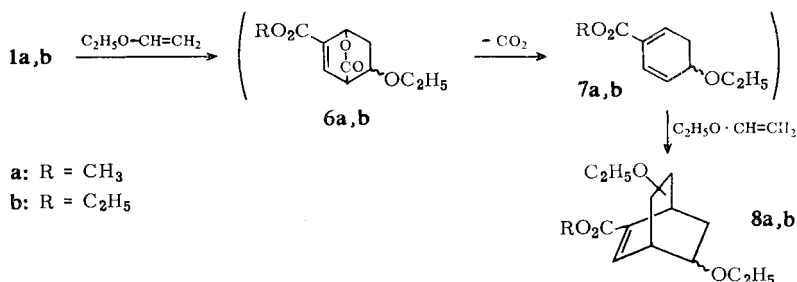
⁶⁾ J. Fried und R. C. Elderfield, J. org. Chemistry **6**, 566 (1941).

⁷⁾ G. Vogel, J. org. Chemistry **30**, 203 (1965).

⁸⁾ Das sehr reaktionsfreudige 1.1-Bis-dimethylamino-äthen lieferte mit **1a** bei -40° in Tetrahydrofuran ein goldgelbes Pulver (Zers.-P. etwa -15°), dessen nähere Untersuchung noch aussteht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dem Reaktionsprodukt die analoge polare Zwischenstufe beigemischt ist.

2. Cumalinsäureester und Äthylvinyläther

Analog zur Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid⁹⁾ nimmt Cumalinsäure-methylester in überschüssigem Äthylvinyläther bei 160° unter Kohlendioxid-Eliminierung zwei Mol des Dienophils auf. Da das UV-Spektrum des gebildeten Diäthyläthermethylesters **8a** dem der Ketenacetal-Addukte gleicht, handelt es sich um α,β -unge-sättigte Ester. Das sehr komplexe PMR-Spektrum von **8a** läßt ebenso wie das der zugehörigen Säure¹⁰⁾ keine Zuordnung der Skelettwasserstoffatome zu. Die magnetische Ungleichwertigkeit der beiden Äther-Äthylgruppen legt aber wieder eine bicyclische Struktur nahe. Wenn man in Analogie zur Reaktion von **1a** mit Maleinsäureanhydrid annimmt, daß aus den 1:1-Addukten **6a, b** durch CO₂-Abspaltung neue Diene **7a, b** entstehen, kämen den Verbindungen vielleicht die Strukturformeln **8a, b** zu:

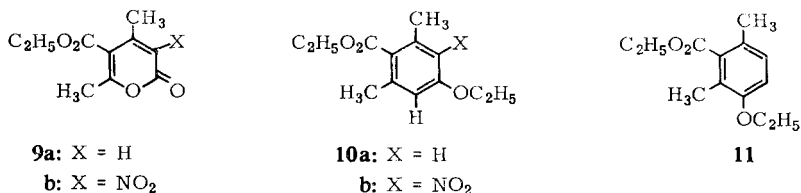


B. Aromatische Reaktionsprodukte

1. Isodehydracetsäureester und Ketendiäthylacetal

Methylgruppen erhöhen die Elektronendichte im α -Pyronring und beeinträchtigen die Cycloaddition sterisch. Es ist deshalb verständlich, daß Isodehydracetsäure-äthylester (**9a**) erst in siedendem Toluol mit Ketendiäthylacetal zum Aromaten **10a** reagiert, durch Kohlendioxid- und Äthanol-Abspaltung entstanden.

Für Formel **10a** spricht — neben der Analogie zur Struktur der noch zu behandelnden Produkte der Thermolyse der Addukte **3a–c** das Kernresonanzspektrum (Abbild. 2).



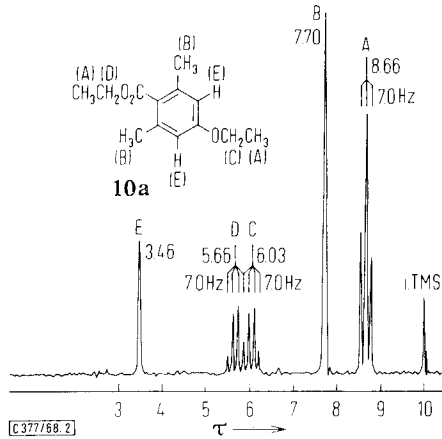
Die Lage des Methyl-Singulett B bei τ 7.70 läßt auf aromatische Bindung schließen. Andererseits weist der relativ hohe τ -Wert der Ringprotonen E auf die Nachbarschaft elektronenliefernder Substituenten¹¹⁾ hin. Da beide Signale Singulett sind, ist die Alternative **11** auszuschließen.

⁹⁾ O. Diels und K. Alder, Liebigs Ann. Chem. **490**, 257 (1931).

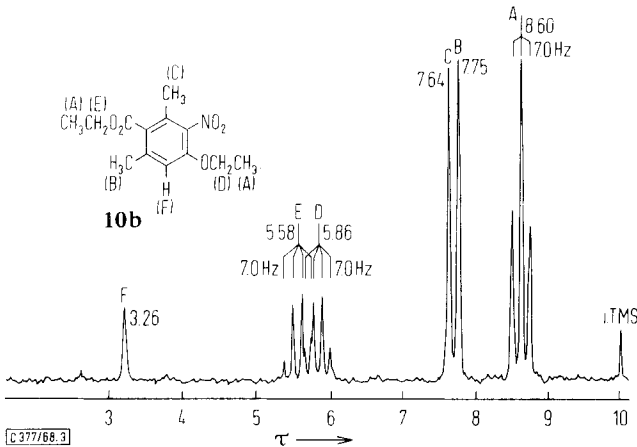
¹⁰⁾ Ester und Carbonsäure haben danach das gleiche C-Gerüst.

¹¹⁾ H. Suhr, Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der Organ. Chemie, S. 170, Springer-Verlag, Berlin 1965.

3-Nitro-isodehydracetsäure-äthylester (**9b**) liefert unter ähnlichen Bedingungen den 3-Nitro-benzoessäureester **10b**.



Abbild. 2. Kernresonanzspektrum von **10a** in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als innerem Standard



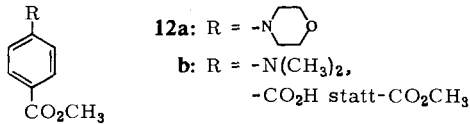
Abbild. 3. Kernresonanzspektrum von **10b** in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als internem Standard

Im Kernresonanzspektrum (Abbild. 3) findet man erwartungsgemäß für die Methylgruppen B und C Signale bei verschiedenen τ -Werten (7.75, 7.64). Das Signal für das verbleibende aromatische Proton liegt wieder bei relativ hohem Feld ($\tau = 3.26$); in Nachbarschaft zu einer Nitrogruppe sollte der τ -Wert niedriger sein.

2. Cumalinsäureester und Ketenaminale (Ketenacetal-aminale)

Auch hier ließen sich zu **3** analoge *Diels-Alder*-Addukte nicht fassen. Man isolierte gleich die erwarteten aromatischen Abbauprodukte.

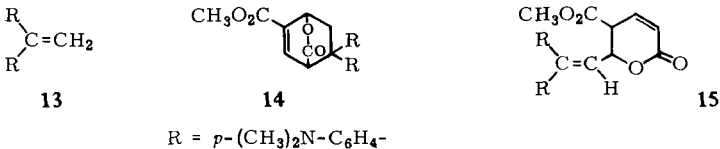
So entstand in siedendem Benzol aus **1a** und 1,1-Dimorpholino-äthen⁸⁾ der noch nicht beschriebene 4-Morpholino-benzoesäure-methylester (**12a**). Das Kernresonanzspektrum sicherte die Struktur:



Zwischen τ 6.0 und 6.3 bzw. 6.6 bzw. 6.9 findet man die Signale der Methylengruppen-Paare des Morpholino-Rests. Im aromatischen Bereich treten zwei Dubletts (bei 2.08 bzw. 3.16) der aromatischen Protonenpaare auf. Diese τ -Werte stimmen mit denen überein, welche für *p*-Amino-benzoesäure-Derivate ermittelt wurden¹²⁾.

Bei der Umsetzung von 1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthen mit **1** in Benzol bei etwa 10° entstand ein zähes rotes Harz. Nach der Behandlung mit Alkali wurden 46% 4-Dimethylamino-benzoesäure (**12b**) isoliert. Vermutlich bedingt der verhältnismäßig große Donator-Effekt der Dimethylaminogruppe, kombiniert mit der relativ guten Abgangstendenz des Äthylat-Rests, daß das *Diels-Alder*-Addukt zunächst in den entsprechenden doppelt-ungesättigten Bicyclus übergeht, welcher dann unter CO_2 -Austritt aromatisiert. Für einen derartigen Verlauf spricht auch die w.u. erwähnte Beobachtung, daß die alkalische Verseifung der Additionsprodukte vom Typ **3** ohne CO_2 -Verlust zu Isophthalsäuren führt.

Das Phenylloge **13** des 1,1-Bis-dimethylamino-äthens⁸⁾ könnte mit Cumalinsäureestern, wenn es für eine *Diels-Alder*-Synthese reaktiv genug wäre, ein stabiles 1:1-Addukt liefern, da keine Eliminierungen möglich sind. Es ist aber damit zu rechnen, daß nach Ablauf der ersten nucleophilen Phase des hier diskutierten polaren Mechanismus¹³⁾ wegen der geringen Elektrophilie des „doppelten“ Benzylkohlenstoffs der zugehörige Reaktionsabschluß durch Verknüpfung mit dem C-Atom 3 des Pyronrings gar nicht erfolgt. Auch ein sterischer Faktor könnte dabei noch im Spiel sein.

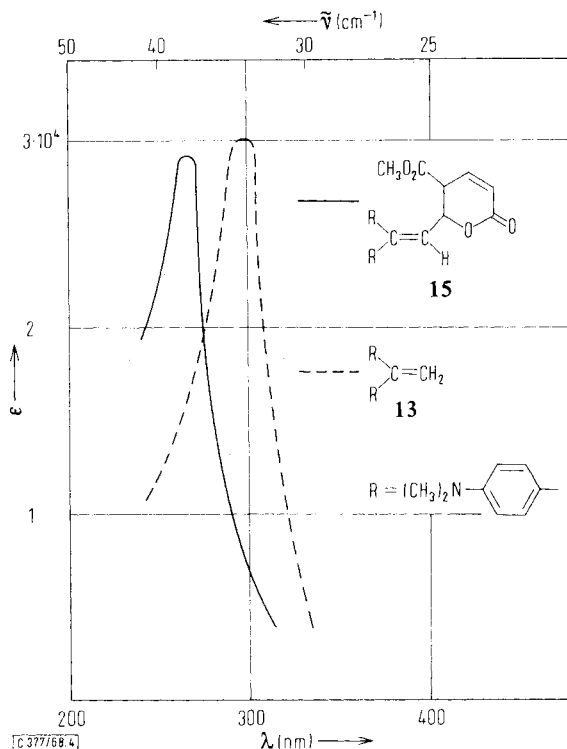


13 liefert mit Cumalinsäure-methylester in siedendem Benzol ein 1:1-Addukt der möglichen Formel **15**. Gegen eine *Diels-Alder*-Reaktion zu **14** spricht der Ozonverbrauch, der zwei Doppelbindungen anzeigt; im PMR-Spektrum fehlen Signale von Methylenprotonen. Die UV-Absorption (Abbild. 4) spricht dafür, daß der Chromophor des Ausgangsamins **13** intakt geblieben ist, da andernfalls eine viel geringere Extinktion zu erwarten wäre¹⁴⁾.

¹²⁾ Vgl. l. c.¹¹⁾, S. 173/174 und 361.

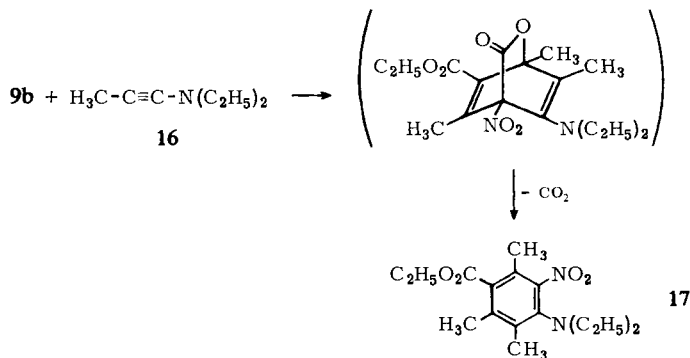
¹³⁾ Das Zwischenprodukt wäre analog **5** zu formulieren.

¹⁴⁾ UV-Atlas organ. Verbindungen, S. 283, Springer-Verlag, Berlin 1966.

Abbild. 4. UV-Spektren von **13** und **15** in Chloroform

3. Cumalinsäureester und Diäthylamino-propin

Während wir bis jetzt die heftige Reaktion von Enaminen (Piperidinopropen, Morpholinocyclohexen) mit Cumalinsäureestern nicht unter Kontrolle bringen konnten, verlief die Umsetzung von 1-Diäthylamino-propin (**16**) mit 3-Nitro-iso-dehydracetsäure-äthylester (**9b**) bei Raumtemperatur in Benzol unter CO_2 -Entbindung. Ist die Additionsrichtung analog der der Ketenaminale, so handelt es sich



beim Reaktionsprodukt (57%) um den noch unbekanntem 5-Nitro-4-diäthylamino-2.3.6-trimethyl-benzoesäure-äthylester (**17**), der offenbar durch spontane Decarboxylierung aus dem entsprechenden *Diels-Alder*-Addukt hervorgegangen ist.

Struktur **17** ist mit dem PMR-Spektrum im Einklang, schließt allerdings das Orientierungs-Isomere nicht aus.

4. Aromatisierung der *Diels-Alder*-Addukte **3 a-c**

Die Synthese von **17** ist ein Beispiel für die Möglichkeit, mit Hilfe der *Diels-Alder*-Addition von α -Pyronen in Verbindung mit der Aromatisierung, hochsubstituierte Benzolderivate zu gewinnen. Es überrascht, daß man von diesem Synthese-Prinzip erst seit kurzem Gebrauch macht¹⁵⁾.

Die Aromatisierung unserer aus Cumalinsäureestern und Ketenacetalen erhältlichen Bicyclen **3** gelingt thermisch unter Abspaltung von Alkohol und Verlust der Lacton-Brücke als CO₂, oder solvolytisch, wobei die beiden Carboxylfunktionen erhalten bleiben und nur Alkohol und Wasser eliminiert werden.

An einem Beispiel wird noch gezeigt, daß sich schließlich auch die Doppelbindung der α,β -ungesättigten Ester **3** zur Einführung eines weiteren Substituenten in *o*-Stellung der bei der Pyrolyse anfallenden *p*-Alkoxy-benzoesäuren nutzen läßt.

Thermolyse

Die Bicyclen **3 a, b, c** liefern beim Erhitzen auf 165° in guten Ausbeuten die zu erwartenden 4-Alkoxy-benzoesäuren.

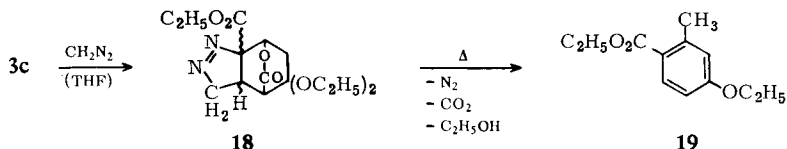
Solvolyse

a) Die saure Hydrolyse von **3 c** verlief unübersichtlich, während bei der Behandlung mit äthanolischem Chlorwasserstoff zu 95% 4-Äthoxy-isophthalsäure-diäthylester und daraus durch alkalische Hydrolyse 4-Äthoxy-isophthalsäure erhalten wurde.

b) 4-Äthoxy-isophthalsäure wurde ebenso bei der Hydrolyse von **3 b-d** mit verdünnter Natronlauge gefaßt. Aus **3 c** entstand mit Natriumäthylat in Äthanol ein Natrium-Salz eines daraus mit verdünnter Essigsäure erhältlichen 4-Äthoxy-isophthalsäure-monoäthylesters.

C. 1.3-Dipolare Cycloadditionen mit **3 c**. — *Thermolyse der Addukte*

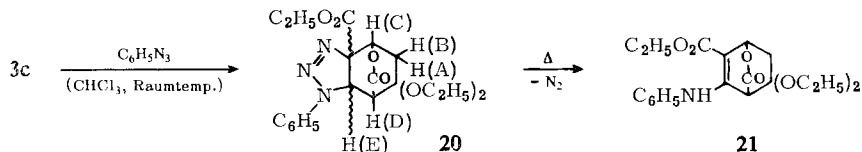
a) In Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur liefert **3 c** mit überschüssiger Diazomethanlösung zu 83% ein Addukt, dem wir aufgrund der geläufigen Additionsrichtung des Diazomethans an die CC-Bindung α,β -ungesättigter Ester und des PMR-Spektrums Konstitutionsformel **18** zuschreiben. Das Spektrum läßt zwar keine Aussage über die Konfiguration zu, vermag aber einen Δ^2 -Pyrazolin-Ring auszuschießen. Es fehlen Signale sowohl für ein olefinisches Proton wie für eine NH-Gruppe.



¹⁵⁾ Synthese von z. B. Aryl-trimethylzinn-Verbindungen, A. Bevnin und D. Seyferth, J. Amer. chem. Soc. **89**, 952 (1967).

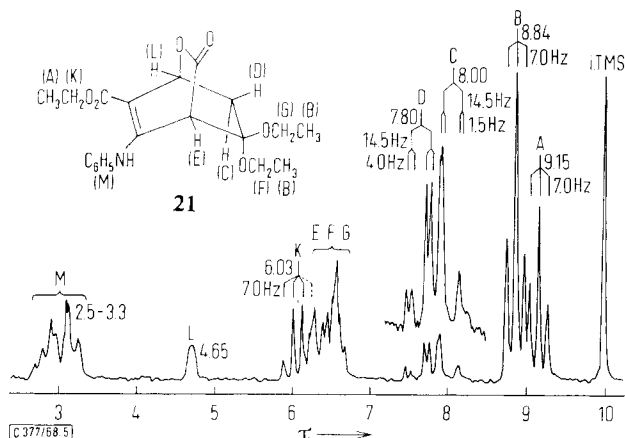
18 liefert bei der Pyrolyse in siedendem Mesitylen einen Ester, für welchen wir die Konstitution eines 4-Äthoxy-2-methyl-benzoessäure-äthylesters (**19**) vorschlagen. Das PMR-Spektrum zeigt eine aromatische Methylgruppe, zwei *O*-Äthylreste und drei aromatische Protonen an.

b) Läßt man **3c** mit Phenylazid in Chloroform zwei Wochen bei Raumtemperatur stehen, so isoliert man zu 43% ebenfalls ein 1:1-Addukt, dessen PMR-Spektrum auf eine Struktur **20** hindeutet. Auch hier kann über die Konfiguration nichts gesagt werden^{15a)}



Gegenüber **18** fehlt bei **20** eine zweite Methylengruppe, weshalb es genügt, die Signale der fünf Protonen des Cyclohexanrings zu diskutieren. Ordnet man den beiden Protonen der Ring-Methylengruppe (A,B) das Dublett bei τ 7.72 (relative Fläche 2; $J = 2.5$ Hz) zu, dann kommt dem benachbarten Brückenkopf-Proton (C) das Triplet bei τ 4.52 (relative Fläche 1; $J = 2.5$ Hz) und den beiden anderen Brückenkopf-Protonen (D,E) die Dubletts bei τ 6.27 bzw. 4.98 (relative Flächen 1; $J = 3.0$ Hz) zu.

Die Thermolyse von **20** in siedendem Mesitylen verlief unerwartet: Es wurde nur Stickstoff eliminiert. Das PMR-Spektrum (Abbild. 5) des Reaktionsprodukts weist den für 2-Oxa-bicyclo[2.2.2]octenone charakteristischen Habitus auf.



Abbild. 5. Kernresonanzspektrum von **21** in CDCl_3 mit Tetramethylsilan als internem Standard

Das gilt insbesondere für die Signale der Methylenprotonen des Cyclohexanringes: Zwei Dublett-Paare mit Schwerpunkten bei τ 7.80 bzw. 8.00, $J = 14.5$ Hz; Aufspaltung mit dem benachbarten Brückenkopf-Proton vom Schwerpunkt τ 4.65.

^{15a)} Beim Phenylazid-Norbornen-Addukt liegt *exo*-Struktur vor: G. Szeimies, Dissertat., Univ. München 1964.

Hiernach handelt es sich um das Anilino-Derivat **21**. Eine Imin- oder Aziridin-Struktur würde ein drittes tertiäres Proton bedingen, ein entsprechendes Signal ist aber nicht zu finden. Die Thermostabilität von **21** ist ungewöhnlich; erst ab 273° zersetzt es sich unkontrolliert.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung der Arbeit und Herrn Kollegen *J. Sauer* für fruchtbare Diskussionen. Ein Teil der Analysen wurde von Frau *M. Schwarz* und Herrn *H. Schulz* in unserem Mikroanalytischen Laboratorium ausgeführt, die PMR-Spektren von Herrn *H. Huber* und Frau *R. Kopp* in unserer physikalischen Abteilung aufgenommen, wofür wir bestens danken.

Beschreibung der Versuche¹⁶⁾

A. Bicyclische Reaktionsprodukte

1) Cumalinsäureester und Ketenacetale

8.8-Diäthoxy-6-methoxycarbonyl-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octen-(5)-on-(3) (**3b**): 6.90 g (44.7 mMol) Cumalinsäure-methylester (**1a**) werden in 40 ccm wasserfreiem Benzol mit 5.26 g (45.3 mMol) Ketendiäthylacetal 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. vertrieben. Das gelbe Öl erstarrt beim Anreiben mit Petroläther oder Alkohol. Nach Umlösen aus Äthanol 10.2 g (84%) farblose, unregelmäßige Platten, Schmp. 109–111°.

$C_{13}H_{18}O_6$ (270.3) Ber. C 57.77 H 6.72

Gef. C 57.56 H 6.76 Mol.-Gew. 267 (osmometr. in Chloroform)

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max} = 240$ nm ($\epsilon = 7800$).

PMR ($CDCl_3$): OCH_3 τ 6.20 (s); die anderen Signale entsprechen denen von **3c** (vgl. Abbild. 1).

Durch katalytische Druckhydrierung wird aus **3b** in Analogie zur Hydrierung von **3c** erhalten:

8.8-Diäthoxy-6-methoxycarbonyl-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octanon-(3): Ausb. 78%, Sdp_{0.001} 126–129° (Bad), n_D^{25} 1.4710.

$C_{13}H_{20}O_6$ (272.3) Ber. C 57.35 H 7.40

Gef. C 57.58 H 7.41 Mol.-Gew. 274 (osmometr. in Chloroform)

Im IR-Spektrum (Film) fehlen Banden im C=C-Doppelbindungsgebiet.

Analog **3b** werden die Addukte **3a**, **3c** und **3d** hergestellt.

8.8-Diäthoxy-6-äthoxycarbonyl-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octen-(5)-on-(3) (**3c**): Ausb. 79%, farbl. Rhomboeder, Schmp. 81–83°, aus Äthanol.

$C_{14}H_{20}O_6$ (284.3) Ber. C 59.14 H 7.09

Gef. C 59.11 H 7.05 Mol.-Gew. 289 (osmometr. in Chloroform)

UV ($CHCl_3$): $\lambda_{max} = 242$ nm ($\epsilon = 5140$).

PMR-Spektrum siehe Abbild. 1.

Ozonolyse: In die auf –45° abgekühlte Lösung von 3.68 g (20.0 mMol) **3c** in 50 ccm Methylchlorid leitet man so lange Ozon ein, bis sich die in einer angeschlossenen Falle befindliche Kaliumjodid-Lösung braun färbt. 23 mMol Ozon werden vom Substrat verbraucht. Leider lieferte die Aufarbeitung keine definierten Verbindungen.

¹⁶⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

8.8-Diäthoxy-6-äthoxycarbonyl-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octanon-(3): 18.4 g (65 mMol) **3c** in 80 ccm Tetrahydrofuran werden mit PtO₂ bei Raumtemperatur 2 Stdn. bei 50 at Wasserstoffdruck im Autoklaven geschüttelt. Filtrieren und Eindampfen liefert ein gelbes Öl, das im Hochvak. (138–142° Bad/0.002 Torr) destilliert wird. Ausb. 15.2 g (82%), n_D^{25} 1.4751.

C₁₄H₂₂O₆ (286.3) Ber. C 58.73 H 7.74

Gef. C 58.90 H 7.66 Mol.-Gew. 276 (osmometr. in Chloroform)

Keine Banden im C=C-Doppelbindungsgebiet des IR-Spektrums (Film).

8.8-Dimethoxy-6-methoxycarbonyl-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octen-(5)-on-(3) (**3a**) wird analog **3b** hergestellt. Ausb. 65%, farblose Platten, Schmp. 105–106° (aus Methanol).

C₁₁H₁₄O₆ (242.2) Ber. C 54.54 H 5.83

Gef. C 54.59 H 5.85 Mol.-Gew. 252 (osmometr. in Benzol)

UV (CHCl₃): λ_{\max} = 241 nm (ϵ = 5030).

PMR (CDCl₃): OCH₃-Acetal τ 6.75 (s) und 6.56 (s), OCH₃-Ester 6.15 (s).

8.8-Diäthoxy-6-methoxycarbonyl-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octen-(5)-thion-(3) (**3d**): Ausb. 53%, grobe hellgelbe Platten, Schmp. 107–108°, aus Benzol.

C₁₃H₁₈O₅S (286.4) Ber. C 54.52 H 6.34 S 11.20

Gef. C 54.77 H 6.28 S 11.02

Mol.-Gew. 292 (osmometr. in Chloroform)

UV (CHCl₃): λ_{\max} = 244.3 nm (ϵ = 1800); λ = 287 nm (ϵ = 700), Schulter.

PMR (CDCl₃): Vinyl-H τ 2.85 (q), Methylen-H 7.65 (d) und 7.77 (d), OCH₃ 6.15 (s). Der Thionschwefel beeinflusst seine Umgebung offenbar magnetisch schwächer als der Carbonylsauerstoff. Die beiden Methylenprotonen erscheinen nahezu gleich stark abgeschirmt.

α -Pyrone und Ketendiäthylacetal

*α -Pyrone*¹⁷⁾ und *Ketendiäthylacetal* reagieren in siedendem Toluol nicht miteinander. Selbst wenn die Komponenten 5 Stdn. ohne Solvens unter Lampenstickstoff rückfließend erhitzt werden, erhält man neben polymerisiertem Ketenacetal 89% *α -Pyrone* zurück.

2) *Cumalinsäure-äthylester und Äthylvinyläther*

5.00 g (29.8 mMol) *Cumalinsäure-äthylester* (**1b**) und 50 ccm *Äthylvinyläther* werden im Bombenrohr 70 Stdn. auf 160° erhitzt. Vor dem Öffnen des Rohres kühlt man mit flüssiger Luft, um das beim Auftauen entweichende *Kohlendioxid* mit Barytwasser nachzuweisen. Das überschüss. Dienophil wird vertrieben, der gelbe ölige Rückstand im Hochvak. destilliert (105–106° Bad und 0.002 Torr). 6.22 g (77%) zähes farbloses **8b** fallen an; n_D^{25} 1.4779.

C₁₅H₂₄O₄ (268.3) Ber. C 67.12 H 9.01 Gef. C 67.08 H 9.04

Analog wird *Cumalinsäure-methylester* mit *Äthylvinyläther* umgesetzt. Ausb. 68% **8a**, Sdp._{0.004} 95–97° (Bad), n_D^{25} 1.4823.

C₁₄H₂₂O₄ (254.3) Ber. C 66.12 H 8.72

Gef. C 66.23 H 8.77 Mol.-Gew. 257 (osmometr. in Chloroform)

IR (Film): ν_{CO} = 1710, ν_{CC} = 1628/cm.

UV (CHCl₃): λ_{\max} = 233 nm (ϵ = 6900).

PMR (CDCl₃): Vinyl-H τ 2.99 (d unscharf), OCH₃-Ester 6.28 (s), Methylen-H 7.7–8.6 (Multipllett).

¹⁷⁾ Herrn Prof. H. E. Zimmermann danken wir für die Überlassung der s. Z. unveröffentlichten Darstellungsvorschrift; Org. Syntheses Vol. 46, 101 (1966).

Verseifung von 8b: 3.00 g (1.17 mMol) **8b** werden in 10 ccm *verd. Natronlauge* 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Man äthert aus, säuert an und extrahiert wieder mit Äther. Aus der ätherischen Schicht gewinnt man 2.31 g farbloses Pulver, Umlösen aus Ligroin ergibt 1.94 g (69%) mikrokristalline *Säure* vom Schmp. 111—113°.

$C_{13}H_{20}O_4$ (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 64.70 H 8.41

PMR ($CDCl_3$): kein OCH_3 -Signal, dafür ein Singulett bei $\tau - 0.10$.

B. Aromatische Reaktionsprodukte

4-Äthoxy-2.6-dimethyl-benzoesäure-äthylester (10a): 5.90 g (30.0 mMol) *Isodehydracetsäure-äthylester (9a)* in 25 ccm Toluol werden mit 5.0 ccm *Ketendiäthylacetal* 15 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Vertreiben des Lösungsmittels i. Vak. hinterbleibt ein gelbes Öl, das i. Hochvak. (80—98°/0.001 Torr) destilliert wird. Mehrfaches Rektifizieren liefert ein Produkt, das konstant bei 88—90°(Bad)/0.002 Torr siedet. Durch analytische Dünnschichtchromatographie (Kieselgel Merck PF 254 + 366, Schichtdicke 0.25 mm, Laufmittel Petroläther 40—60°/Äther/6:1) läßt sich das Gemisch in zwei Bestandteile zerlegen, von denen der weniger weit wandernde wohl Ausgangsmaterial ist.

700 mg ließen sich auf diese Weise präparativ (Schichtdicke 1.8 mm) trennen. Elution mit Äther liefert **9a** (Vergleich des IR-Spektrums mit dem von authent. Material) und eine weitere Verbindung, die durch Destillation gereinigt wird. Bei 94°(Bad)/0.001 Torr gehen 336 mg farbloses **10a** über; Ausb. 73% (bez. auf den Umsatz); n_D^{25} 1.5072.

$C_{13}H_{18}O_3$ (222.3) Ber. C 70.27 H 8.16 Gef. C 69.88 H 8.18

PMR-Spektrum s. Abbild. 2.

3-Nitro-4-äthoxy-2.6-dimethyl-benzoesäure-äthylester (10b): Eine Lösung von 4.00 g (16.5 mMol) *3-Nitro-isodehydracetsäure-äthylester (9b)* in 50 ccm wasserfreiem Toluol wird mit 4.0 ccm *Ketendiäthylacetal* 6.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Eine braun-schwarze, etwas zähe Flüssigkeit bleibt nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. zurück und wird destilliert. Bei 125—139°(Bad)/0.0015 Torr geht ein gelbes Öl über, das teilweise erstarrt. Umlösen aus Äthanol/Wasser liefert 1.24 g (28%) verfilzte, gelbstichige Nadeln; Schmp. 53—54°.

$C_{13}H_{17}NO_5$ (267.3) Ber. C 58.42 H 6.41 N 5.24 Gef. C 58.52 H 6.61 N 5.06

PMR-Spektrum s. Abbild. 3.

4-Morpholino-benzoesäure-methylester (12a): 5.85 g (37.9 mMol) **1a** in 50 ccm wasserfreiem Benzol werden zusammen mit 7.90 g *1.1-Dimorpholino-äthen* in 30 ccm trockenem Benzol 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. unter Feuchtigkeitsausschluß liefert ein dunkelrotes Öl, das im Ölpumpenvak. fraktioniert wird.

Frakt. I siedet bei 65—66°/0.01 Torr. Durch Rektifizieren fällt eine farblose Flüssigkeit an, die als *N*-Acetyl-morpholin identifiziert wird.

Frakt. II geht bei 163—172°/0.01 Torr über. Die basische Substanz zersetzt sich.

Frakt. III wird bei 175°/0.01 Torr abgenommen. Sie erstarrt augenblicklich, aus Tetra-chlorkohlenstoff 2.38 g (27%) **12a** in farblosen Schuppen; Schmp. 157—160°.

$C_{12}H_{15}NO_3$ (221.3) Ber. C 65.14 H 6.83

Gef. C 64.77 H 6.65 Mol.-Gew. 218 (osmometr. in Chloroform)

PMR-Spektrum ($CDCl_3$, Tetramethylsilan als innerer Standard) siehe S. 2840.

4-Dimethylamino-benzoesäure (12b): 3.40 g (20.2 mMol) **1b** werden in 50 ccm trockenem Benzol gelöst. Unter magnetischem Rühren tropft man bei 9—11° innerhalb von 45 Min.

2.40 g *1-Dimethylamino-1-äthoxy-äthen* in 20 ccm wasserfreiem Benzol zu. Nach weiteren 45 Min. zieht man das Lösungsmittel ab. Der resultierende rote Teer wird mit 50 ccm verd. Natronlauge 60 Min. unter Rückfluß gekocht. Man läßt abkühlen und äthert aus. Die wäbr. Phase wird kurz aufgekocht. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fällt zwischen pH 5 und 3 ein farbloser, flockiger Niederschlag aus. Aus Äthanol kristallisieren 1.3 g (46%) farblose Nadeln; Zers.-P. 241°.

Methylieren von *4-Amino-benzoessäure* mit *Dimethylsulfat* in alkalischer Lösung führt unabhängig zu *4-Dimethylamino-benzoessäure*^{17a)}. Beide Verbindungen sind identisch (IR-Spektren in KBr und Mischprobe).

PMR-Spektrum (NaOD): NCH₃ τ 7.20 (s), aromatische H 2.28 und 3.28 (d); $J = 9.0$ Hz.

Cumalinsäure-methylester (1a) und *1.1-Bis-dimethylamino-äthen*: Eine Lösung von 3.04 g (20.0 mMol) **1a** in 50 ccm trockenem Tetrahydrofuran wird auf -40° gekühlt. Unter Lampenstickstoff tropft man binnen 30 Min. 2.5 g *1.1-Bis-dimethylamino-äthen* in 20 ccm THF zu. Dabei fällt ein gelbbrauner Niederschlag aus. Nach einer Stde. dekantiert man im Kühlraum bei -18° das Lösungsmittel vorsichtig ab und trocknet den Rückstand durch Abpressen auf Ton. Das goldgelbe Pulver wird in gekühltem Deuteroacetonitril oder Nitromethan aufgenommen und bei -40° im Kernresonanzspektrometer vermessen. Zers.-P. ca. -15° .

PMR-Spektrum: τ 8.19 (t), 6.75 (s), 6.27 (s).

6-[2.2-Bis-(4-dimethylamino-phenyl)-vinyl]-5.6-dihydro-cumalinsäure-methylester (15): 3.04 g (20.0 mMol) **1a** und 5.32 g *1.1-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthen (13)* werden in jeweils 50 ccm Benzol gelöst, gemischt und 6.5 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt. Man zieht ca. 70 ccm des Lösungsmittels ab. Im Kühlschranks fällt ein farbloser Niederschlag aus, beim Einengen noch etwas unreineres Produkt. Aus Butylacetat erhält man insgesamt 7.75 g (92%) graue, trapezförmige Blättchen; Zers.-P. 157–159°.

C₂₅H₂₈N₂O₄ (420.5) Ber. C 71.40 H 6.71 N 6.66 Gef. C 71.26 H 6.59 N 6.54

IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1760$ und 1705 , $\nu_{\text{CC}} = 1612$ und $1605/\text{cm}$.

UV-Spektrums. Abbild. 4.

PMR (CDCl₃): NCH₃ τ 7.10 und 7.13 (s), OCH₃ 6.23 (s).

Die *Ozonolyse* von **15** wird vorgenommen, wie S. 2844 beschrieben. 2 Mol *Ozon* werden pro Mol **15** verbraucht. Auch hier liefert die Aufarbeitung der Ozonid-Hydrierung kein definiertes Produkt.

5-Nitro-4-diäthylamino-2.3.6-trimethyl-benzoessäure-äthylester (17): Zur Lösung von 2.41 g (10.0 mMol) *3-Nitro-isodehydracetsäure-äthylester (9b)* in 25 ccm trockenem Benzol werden bei Raumtemperatur unter Rühren während 5 Min. 1.25 g *1-Diäthylamino-propin (16)* getropft. Unter Rotfärbung der Lösung beobachtet man spontane Gasentwicklung. Man kocht kurz auf und vertreibt das Lösungsmittel. Der ölige Rückstand verfestigt sich im Hochvakuum. Aus Äthanol 1.76 g (57%) derbe Quader vom Schmp. 65°.

C₁₆H₂₄N₂O₄ (308.4) Ber. C 62.31 H 7.84 N 9.09

Gef. C 62.43 H 7.78 N 8.85

Mol.-Gew. 308 (osmometr. in Chloroform)

PMR (CDCl₃): Ester-CH₂ und -CH₃ τ 5.58 und t 8.61 mit $J = 7.0$ Hz; N(Äthyl)₂ q 6.95 und t 9.01 mit $J = 7.5$ Hz; 2-CH₃ + 6-CH₃ s 7.80, 3-CH₃ s 7.82.

4-Methoxy-benzoessäure-methylester: Eine Lösung von 1.78 g (13.6 mMol) **3a** in 20 ccm Mesitylen wird zusammen mit einer Spatelspitze Pd-Mohr 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht: Kohlendioxid-Entwicklung. Nach Filtrieren und Vertreiben des Lösungsmittels hinterbleibt

^{17a)} C. Baudisch, Ber. dtsh. chem. Ges. **51**, 1051 (1917).

ein hellgelbes Öl, das i. Hochvak. destilliert wird (54–55°Bad/0.001 Torr). Aus Äther 906 mg (73 %) farblose Nadeln vom Schmp. 44–46°. Mischprobe und IR-Spektrenvergleich mit einem durch Verestern von *Anissäure* mit *Methanol* dargestellten Präparat beweisen die Identität.

Analog erhält man:

4-Äthoxy-benzoessäure-methylester aus **3b**, Ausb. 69%, Sdp._{0.001} 78–84° (Bad).

PMR (CDCl₃): OCH₃ τ 6.13 (s), OCH₂ 5.95 (q), CH₃ 8.62 (t), aromatische H 2.19 (d) und 3.27 (d), *J* = 9.0 Hz.

Verseifung: 1.00 g (5.15 mMol) des *Esters* werden in siedender *2n NaOH* verseift. Umlösen des beim Ansäuern erhaltenen farblosen, voluminösen Niederschlages aus Isopropylalkohol ergibt 696 mg (81 %) farblose Schuppen. Schmp. 194–196°, in Misch-Schmp. und IR identisch mit authent. Probe¹⁸⁾.

C₉H₁₀O₃ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 65.02 H 5.83

4-Äthoxy-benzoessäure-äthylester aus **3c**, Ausb. 75%, Sdp._{0.003} 68–72° (Bad), *n*_D²⁴ 1.5156.

C₁₁H₁₄O₃ (194.2) Ber. C 68.03 H 7.26

Gef. C 68.29 H 7.38 Mol.-Gew. 190.5 (osmometr. in Benzol)

PMR (CDCl₃): Ester-OCH₂ τ 5.66 (q) und -CH₃ 8.66 (t), Äther-OCH₂ 5.96 (q) und -CH₃ 8.62 (t), aromatische H 2.01 (d) und 3.13 (d), *J* = 8.5 Hz.

Die Analysenprobe wird durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Merck PF 254 + 366) gereinigt. Laufmittel Äther/Petroläther (2:1), Elution mit Äther. Identifizierung durch Verseifen des Esters und Vergleich der Säure mit authent. Material¹⁸⁾.

4-Äthoxy-isophthalsäure-diäthylester: Man beläßt 2.00 g (7.0 mMol) **3c** 3 Tage in 25 ccm 1.5 *m* äthanolischer *Chlorwasserstoffsäure*, zieht dann das Äthanol i. Vak. ab und trocknet das zurückbleibende gelbe Öl über Silicagel und Ätznatron. Bei 125–130°/0.003 Torr gehen 1.81 g (95 %) fast farbloses Öl über; *n*_D²⁴ 1.4960.

Eine Analysenprobe wird durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel Merck PF 254 + 366, Äther/Petroläther 1:6 als Laufmittel) erhalten. 460 mg Rohöl liefern dabei nach Elution mit Äther und Destillation bei 120–123°(Bad)/0.003 Torr 305 mg farblose Flüssigkeit, die im Kühlschrank erstarrt; Schmp. 38°.

C₁₄H₁₈O₅ (266.3) Ber. C 63.15 H 6.81 Gef. C 63.17 H 6.97

4-Äthoxy-isophthalsäure: 3.00 g (1.05 mMol) **3c** werden mit 20 ccm *verd. Natronlauge* 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Ansäuern und Umlösen aus Äthanol oder Eisessig ergeben 1.21 g (57 %) mikrokristalline Substanz; Zers.-P. 261–263°¹⁹⁾.

C₁₀H₁₀O₅ (210.2) Ber. C 57.14 H 4.80 Gef. C 57.08 H 4.78

PMR (NaOD/D₂O): OCH₂ τ 5.55 (q), CH₃ 8.37 (t), aromatische H 2.66 (d), 1.91, *J*_{ortho} = 9.1 Hz, *J*_{meta} = 2.2 Hz.

Auch durch 2stdg. Kochen unter Rückfluß ist die Säure darzustellen. Sie wird ferner aus dem obigen *Diäthylester* (84 %) durch mehrstdg. alkal. Hydrolyse sowie aus **3b** (81 %) auf dem gleichen Weg erhalten. Aus **3a** entsteht entsprechend die *4-Methoxy-isophthalsäure* (68 %).

¹⁸⁾ J. B. Cohen und H. W. Dudley, J. chem. Soc. [London] **97**, 1741 (1910).

¹⁹⁾ A. L. Mndzhoyan und A. A. Aroyan, Jzvest. Acad. Nauk. Armyan SSR, Ser. Fiz. Mat. Estetven i. Tekln. Nauk **8**, 29 (1955), C. A. **50**, 11982 (1956).

4-Äthoxy-isophthalsäure-monoäthylester

Zur Lösung von 500 mg (21.8 mg-Atom) *Natrium* in 50 ccm wasserfreiem *Äthanol* werden unter magnetischem Rühren 5.70 g (20.0 mMol) **3c** gegeben. Der Ester löst sich unter Gelbfärbung. Nach 15 Min. beginnt sich ein flockiger farbloser Niederschlag abzuscheiden, von dem nach 20 Stdn. abgesaugt wird. Durch Umlösen aus *Äthanol* gewinnt man 4.83 g (92%) farblose Nadelchen des Natriumsalzes vom Zers.-P. 279°.

$\text{Na}[\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5$ (260.3) Ber. C 55.39 H 5.04 Gef. C 55.40 H 5.25

PMR (D_2O): Ester-OCH₂ τ 5.42 (q) und -CH₃ 8.37 (t), Äther-OCH₂ 5.42 (q) und -CH₃ 8.33 (t), aromatische H 2.65 (d) und 1.81, $J_{ortho} = 9.2$ Hz, $J_{meta} = 2.2$ Hz.

Man löst 2.60 g (10.0 mMol) des obigen *Salzes* in wenig Wasser und fällt mit 2*n* *Essigsäure* aus. Durch Zusatz von 2–3 Tropfen *Eisessig* wird die Fällung vervollständigt. Aus Isopropylalkohol 1.84 g (77%) *Spieße* vom Schmp. 132–133°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (238.2) Ber. C 60.45 H 5.92 Gef. C 61.00 H 6.03

PMR (CDCl_3): Ester-OCH₂ τ 5.42 (q) und -CH₃ 8.37 (t), Äther-OCH₂ 5.42 (q) und -CH₃ 8.33 (t), aromatische H 2.91 (d), 1.82 (q), 1.38 (d), $J_{ortho} = 9.0$ Hz, $J_{meta} = 2.3$ Hz, saures H $-\text{0.69}$ (s).

Erhitzt man das *Natriumsalz* oder den *Monoester* mit 2*n* *NaOH* 2 Stdn. auf 100°, so erhält man nach dem Ansäuern 69–80% *4-Äthoxy-isophthalsäure* (IR-Vergleich in KBr).

Im Gemisch mit dem *Monoester* gewinnt man die *Säure* beim Ansäuern des obigen *Ester-Salzes* mit verd. *Mineralsäuren*. Durch alkalische *Hydrolyse* und *Ansäuern* läßt sich aber auch aus dem Gemisch die reine *Säure* gewinnen.

C. 1.3-Dipolare Cycloadditionen mit 3c. Thermolyse der Addukte

Addukt der mutmaßlichen Struktur 18: 8.50 g (29.5 mMol) **3c** in 50 ccm *Tetrahydrofuran* werden mit überschüss. ätherischer *Diazomethan*-Lösung versetzt. Nach 3 Tagen läßt man das Lösungsmittel abdestillieren. Eine farblose Kristallmasse bleibt zurück, aus Isopropylalkohol 8.12 g (83%) farblose Schuppen vom Schmp. 116°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6$ (326.4) Ber. C 55.21 H 6.79 N 8.58

Gef. C 55.19 H 6.72 N 8.78

Mol.-Gew. 334 (osmometr. in Chloroform)

IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1765$ und $1735/\text{cm}$.

PMR (CDCl_3): Ester-OCH₂ τ 5.70 (q) und -CH₃ 8.68 (t), Äther-OCH₂ 6.25–7.04 und -CH₃ (*endo*) 8.83 (t) sowie -CH₃ (*exo*) 8.82 (t), CH₂ 7.68 (d) ($J = 3.0$ Hz), NCH₂ 5.00–5.32, Brückenkopf-H ($\text{HC}^<$) 4.30 (t) ($J = 3.0$ Hz), 2 Wasserstoffe sind im Signal der Äthermethylengruppen enthalten.

4-Äthoxy-2-methyl-benzoessäure-äthylester (19): 10.0 g (30.7 mMol) **18** werden in 150 ccm *Mesitylen* 22 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Abziehen des Lösungsmittels und *Destillation* des zurückbleibenden gelben Öls bei 101–105° (Bad) und 0.004 Torr liefern 5.44 g (85%) schwerbewegliche farblose Flüssigkeit.

Eine Analysenprobe wird durch präparative *Dünnschichtchromatographie* (*Kieselgel* Merck PF 254 + 366, *Laufmittel* *Petroläther*/Äther 6 : 1, *Elution* mit Äther) gereinigt. n_D^{20} 1.5199.

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.3) Ber. C 69.21 H 7.74

Gef. C 69.54 H 7.90 Mol.-Gew. 206 (osmometr. in Benzol)

PMR (CDCl_3): 2 Äthoxyl q τ 5.68 und 5.97, t 8.60 und 8.64 ($J = 7.0$ und 7.0 Hz); CH₃ (aromat.) s 7.38; 3 aromat. H, m 3.2–3.4 und d 2.07, relat. Fläche 3 ($J = 9.2$ Hz).

Addukt der mutmaßlichen Struktur 20: 24.0 g (84.5 mMol) **3c** werden in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit einer konz. chloroformischen Lösung von 10.5 g (87.0 mMol) *Phenylazid* versetzt. Nach 2 Wochen wird abfiltriert; aus Äthanol 9.14 g (43 %) derbe, unregelmäßige farblose Kristalle vom Zers.-P. 146–148°.

$C_{20}H_{25}N_3O_6$ (403.5) Ber. C 59.54 H 6.25 N 10.42
 Gef. C 59.82 H 6.29 N 10.27
 Mol.-Gew. 393 (osmometr. in Chloroform)

IR (KBr): $\nu_{CO} = 1780$ und 1735 , $\nu_{CC} = 1603$ /cm.

Aus der Mutterlauge werden 10.1 g **3c** zurückgewonnen.

PMR ($CDCl_3$): 2 H(A,B) d τ 7.72, 1 H(C) t 4.52, $J_{A,C} = J_{B,C} = 2.5$ Hz; 1 H(D) d 6.27, 1 H(E) d 4.98, $J_{D,E} = 3.0$ Hz; 4 H (CH_2 -Ketal-Äthyl) q 6.45, 2 H (CH_2 -Ester-Äthyl) q 5.76; 9 H (CH_3 -Ester-/Ketal-Äthyl) m 8.6–9.1, J_{CH_2,CH_3} (Ketal-Äthyl) = J_{CH_2,CH_3} (Ester-Äthyl) = 7.0 Hz.

5-Anilino-8.8-däthoxy-6-äthoxycarbonyl-2-oxa-bicyclo[2.2.2]octen-(5)-on-(3) (**21**): Eine Lösung von 3.00 g (6.90 mMol) **20** in 25 ccm Mesitylen wird 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Vertreiben des Lösungsmittels hinterläßt ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit Petroläther erstarrt. Aus Isopropylalkohol 2.39 g (92 %) farblose Schuppen vom Schmp. 116°.

$C_{20}H_{25}NO_6$ (375.4) Ber. C 63.99 H 6.71 N 3.73
 Gef. C 64.14 H 6.90 N 3.94
 Mol.-Gew. 364 (osmometr. in Chloroform)

PMR-Spektrum s. Abbild. 5.

[377/68]