

- [6] F. C. WHITMORE, «Organic Compounds of Mercury», The Chemical Catalog Company, Inc., New York, 1921, S. 67.
- [7] J. D. ROBERTS, F. O. JOHNSON & R. A. CARBONI, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 5697 (1954).
- [8] I. CHATT, *Chem. Rev.* **48**, 7 (1951).
- [9] H. J. LUCAS, F. R. HEPNER & S. WINSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 3102 (1939).
- [10] K. ICHIKAWA, H. OUCHI, S. FUKUSHIMA & M. TSUCHIDA, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6005 (1958); **87**, 3401 (1959); K. ICHIKAWA, H. OUCHI & S. FUKUSHIMA, *J. org. Chemistry* **24**, 1129 (1959); K. ICHIKAWA, K. FUJITA & H. OUCHI, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5316 (1959).
- [11] K. ICHIKAWA, H. OUCHI & S. ARAKI, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 3880 (1960).
- [12] M. M. KREEVOY & G. B. BODEM, *J. org. Chemistry* **27**, 4539 (1962).
- [13] S. WINSTEIN & T. G. TRAYLOR, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 2597 (1956).
- [14] F. R. JENSEN & L. H. GALE, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 148 (1960).
- [15] P. D. BARTLETT, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 224 (1935).
- [16] G. F. WRIGHT, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 1993 (1935).
- [17] T. G. TRAYLOR & S. WINSTEIN, Abstracts, 135th Meeting of the A.C.S., Boston, Mass., April 1959, S. 82.
- [18] O. W. BERG, W. P. LAY, A. RODGMAN & G. F. WRIGHT, *Canad. J. Chemistry* **36**, 358 (1958); M. M. KREEVOY, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 1099 (1959).
- [19] H. KRIEGER, *Suomen Kemistilehti* **31 B**, 320 (1958).

## 42. Notiz über ringbildende Kondensationen von Homophtalsäure-dimethylester mit $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen

von W. Eisenhuth, H. B. Renfroe und H. Schmid

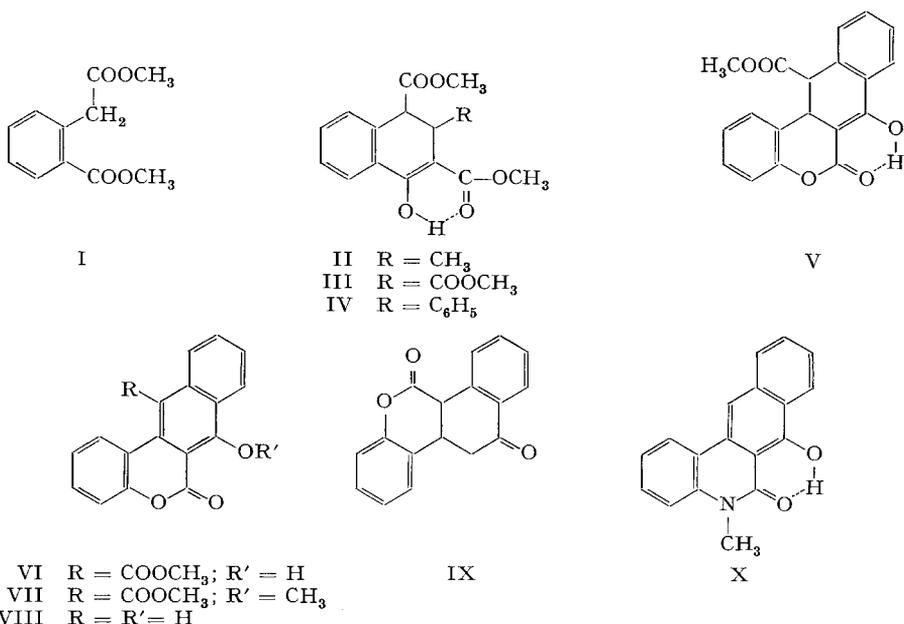
(27. I. 65)

Im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit wurde festgestellt, dass Homophtalsäure-dimethylester (I) sich mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen unter Basenkatalyse in 40–55proz. Ausbeute zu hydroaromatischen Ringsystemen kondensiert. So entstehen aus Crotonsäure-methylester, Maleinsäure-dimethylester, Zimtsäure-methylester bzw. Cumarin die Dihydronaphthalinderivate II bis V. Die Reaktion verläuft vermutlich über eine MICHAEL-Addition des Homophtalats an die  $\beta$ -Position der ungesättigten Carbonylverbindung, gefolgt von einer intramolekularen DIECKMANN-Cyclisierung. Auf Grund der unscharfen Schmelzpunkte und dünnschichtchromatographischer Evidenz handelt es sich bei den Reaktionsprodukten um Mischungen von Stereoisomeren. Alle diese Verbindungen geben rotviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktionen. Das 60 MHz-NMR.-Spektrum der Verbindung II in  $\text{CDCl}_3$  (siehe exp. Teil) zeigt, dass die Verbindung in diesem Lösungsmittel praktisch vollständig enolisiert ist: Das Spektrum enthält nämlich das einem H-Atom entsprechende Singulett des chelierten Hydroxylprotons bei 12,3 ppm. Diese Verbindung, sowie die Stoffe III bis V zeigen in fester Phase bzw. in Lösung IR.-Banden bei  $1733 \pm 3$ ,  $1651 \pm 7$  und  $1620 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1739 \pm 6$ ,  $1664 \pm 8$  und  $1623 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ , die der gesättigten Estergruppierung, der chelierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester- bzw. Lactonfunktion und der enolischen Doppelbindung zugeschrieben werden können.

Die Struktur des Kondensationsproduktes V hat man durch folgende Umsetzungen erhärtet: Beim Stehen mit Kalilauge erleidet V eine Öffnung des Lactonringes, Decarboxylierung der  $\beta$ -Ketosäuregruppierung, Verseifung der Estergruppe und, nach

Ansäuern, Cyclisierung zum Ketolacton IX. Dieselbe Verbindung resultiert auch beim längeren Erhitzen von V mit wasserfreier Ameisensäure. Der Stoff IX,  $C_{17}H_{12}O_3$  (keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion) zeigt im IR. (Nujol) Banden bei  $1754\text{ cm}^{-1}$  (Lactoncarbonyl) und  $1668\text{ cm}^{-1}$  (Arylketon), im UV.  $\lambda_{max}$ :  $247,5\text{ nm}$  ( $\epsilon = 12100$ ); das Additionsspektrum aus Acetophenon und Phenylacetat zeigt  $\lambda_{max}$ :  $243\text{ nm}$  ( $\epsilon = 12800$ ). Auch das NMR.-Spektrum steht mit der Struktur IX in Einklang (siehe exp. Teil).

Weiterhin lässt sich das Kondensationsprodukt V in guter Ausbeute zum Naphtalinderivat VI dehydrieren. Diese letztere Verbindung zeigt eine dunkelgrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion und im IR. (Nujol) Carbonylbanden bei  $1709\text{ cm}^{-1}$  (aromatischer Ester) und  $1667\text{ cm}^{-1}$  (cheliertes Lactoncarbonyl). Der entsprechende Methyläther VII lässt im IR. (KBr) eine breite, schlecht aufgelöste Carbonyldoppelbande bei  $1739$  und  $1727\text{ cm}^{-1}$  erkennen. Beim leichten Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird VI in 45proz. Ausbeute zu VIII (tiefgrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion; IR.-Bande des chelierten Lactoncarbonyls bei  $1672\text{ cm}^{-1}$ ) decarbomethoxyliert. Dieselbe Verbindung erhält man in 80proz. Ausbeute direkt aus dem Kondensationsprodukt V, wenn dieses mit Polyphosphorsäure 60 Std. auf  $115\text{--}120^\circ$  erhitzt wird. Auch der Methyläther VII wird beim Erhitzen mit Polyphosphorsäure in VIII umgewandelt.



Es ist zu erwarten, dass sich die Kondensationsprodukte II bis IV analog verhalten. Die Kondensations-Reaktion mit Homophthalsäureestern dürfte zur Synthese von Naphtalinderivaten und ausgedehnteren linearen und angulären aromatischen Systemen mit funktionellen Gruppen in Positionen, die sonst nur schwierig zugänglich sind, geeignet sein.

Die gelungene Kondensation von Homophthalsäure-dimethylester (I) mit 1-Methyl-2-chinolon deutet darauf hin, dass die Reaktion auch zum Aufbau heterocyclischer

Systeme verwendet werden kann. Das nach längerer Reaktionszeit in ca. 32proz. Ausbeute erhaltene Kondensationsprodukt liegt bereits in dehydrierter und decarboxymethoxylierter Form (X) vor. Dies folgt aus der Analyse, der grünen Eisen(III)-chlorid-Reaktion und dem 60 MHz-NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ), das ein Singulett bei 14,5 ppm (OH cheliert; 1 H), von 7–8,8 ppm reichende Aromaten-Multiplette (9 H) und ein N-Methyl-Singulett (3 H) bei 3,65 ppm zeigt.

Nach Abschluss dieser Untersuchungen wurde uns bekannt, dass schon früher CONOVER [1] in einem Symposium die Kondensation von I mit Cyclohexenon kurz erwähnt hat; unseres Wissens wurde diese Reaktion jedoch nicht ausführlicher beschrieben.

H. B. R. dankt dem PUBLIC HEALTH SERVICE, USA, für ein Stipendium. Die Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der Firma HOFFMANN-LA ROCHE (Basel) unterstützt.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>

#### *Kondensationen von Homophthalsäure-dimethylester (I)*

1) *Mit Crotonsäure-methylester*: Ein Gemisch von 395 mg I und 220 mg (1,26 Äquiv.) Crotonsäure-methylester versetzte man mit der Lösung von 92 mg Natrium in 1 ml absolutem Methanol (mit Kalium-*t*-butylat als Base lag die Ausbeute niedriger) und erhitzte das Ganze 4 Std. auf 95°. Nach dem Abkühlen hat man mit eiskalter Salzsäure angesäuert und mit Methylenchlorid-Äther-Gemisch extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung der organischen Phase hat man das Rohprodukt bei 100–125°/0,005 Torr destilliert (295 mg) und das Destillat aus Äther-Pentan bei –20° umkristallisiert: 240 mg (50,3% d. Th.) farblose Prismen vom unscharfen Smp. 52–60°. Es handelt sich um das Produkt II. Eisen(III)-chlorid-Reaktion tiefviolett. IR.-Spektrum (Nujol): kein freies OH, 1730  $\text{cm}^{-1}$  (gesättigtes Estercarbonyl), 1645  $\text{cm}^{-1}$  (cheliertes  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ester) und 1618  $\text{cm}^{-1}$  (enolische Doppelbindung). In  $\text{CCl}_4$  liegen die entsprechenden Banden bei 1739, 1656 und 1623  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Singulett bei 12,3 ppm (1 cheliertes OH). Aromatenprotonen: bei 7,8 ppm zentriertes Multipl. (1 H), bei ca. 7,3 ppm zentriertes Multipl. (3 H). 2 Multipl. und 2 Methylsingulette zwischen 3,1 und 4,2 ppm (8 H) (Methylsingulett der chelierten Estergruppierung bei 3,84 ppm und der nicht chelierten Carbomethoxygruppe bei 3,56 ppm). Methyl-dublett bei 1,03 ppm ( $J = 7 \text{ Hz}$ ; 3 H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (276,28) Ber. C 65,21 H 5,84 2  $\text{OCH}_3$  22,46% Gef. C 64,92 H 6,03  $\text{OCH}_3$  22,26%

2) *Mit Maleinsäure-dimethylester*: 219 mg I, 159 mg (1,05 Äquiv.) Maleinsäure-dimethylester, und 51 mg Natrium in 1 ml Methanol wurden wie vorher beschrieben umgesetzt. Nach Stehen über Nacht wurde aufgearbeitet und das Rohprodukt bei 0,005 Torr destilliert: Bis 130° destillierten unveränderte Ausgangsmaterialien über, zwischen 130–180° ein farbloses Öl (218 mg), das aus Äther 179 mg (53%) farblose Kristalle vom Smp. 117–118,5° lieferte. Smp. nach weiteren 3 Umkristallisationen 118–120° (Produkt III). Eisen(III)-chlorid-Reaktion rotviolett. IR.-Spektrum (Nujol): intensive Carbonylbande bei 1736  $\text{cm}^{-1}$  (gesättigte Estergruppierungen), 1658  $\text{cm}^{-1}$  (cheliertes  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ester) und 1618  $\text{cm}^{-1}$  (enolische Doppelbindung). In  $\text{CCl}_4$  liegen die entsprechenden Banden bei 1733 (breit), 1656 und 1621  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_7$  (320,29) Ber. C 60,00 H 5,04 3  $\text{OCH}_3$  29,06% Gef. C 60,13 H 5,08  $\text{OCH}_3$  28,80%

3) *Mit Zimtsäure-methylester*: Die Reaktion wurde wie unter 1) ausgeführt. Durch Destillation des Rohproduktes bei 140–150°/0,007 Torr erhielt man ein Öl, aus dem durch Kristallisation aus Methylenchlorid-Pentan farblose Nadeln vom Smp. 121–131° (Produkt IV) erhalten wurden. Ausbeute 55,5%. Mit Kalium-*t*-butylat betrug die Ausbeute 53%. Eisen(III)-chlorid-Reaktion violett. IR.-Spektrum (Nujol): 1730  $\text{cm}^{-1}$  (gesättigter Ester), 1650  $\text{cm}^{-1}$  (cheliertes  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ester).

<sup>1)</sup> Die Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt und die Eisen(III)-chlorid-Reaktionen in wässrigem Alkohol ausgeführt, wenn nicht anders vermerkt. NMR.-Spektren bei 60 MHz aufgenommen. Bei der ZEISEL'schen Methoxylbestimmung musste länger als üblich erhitzt werden, da sonst die Werte zu tief ausfielen.

tigter Ester) und  $1623\text{ cm}^{-1}$  (enolische Doppelbindung). In  $\text{CCl}_4$  liegen die entsprechenden Banden bei  $1742$ ,  $1656$  und  $1626\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_5$  (338,34) Ber. C 70,99 H 5,36 2  $\text{OCH}_3$  18,38% Gef. C 70,82 H 5,50  $\text{OCH}_3$  18,18%

4) *Mit Cumarin*: Zu einer Lösung von 302 mg Natrium in 3 ml Methanol gab man 1,07 g I und 787 mg (1,04 Äquiv.) Cumarin und erhitzte das Ganze 8 Std. auf  $90\text{--}95^\circ$ . Nach dem Abkühlen wurde die braune Mischung mit starker Salzsäure angesäuert und nach längerem Stehen in üblicher Weise aufgearbeitet. Destillation bei  $160\text{--}200^\circ/0,01$  Torr gab 1,013 g Öl, aus dem man durch Kristallisation aus Methylenchlorid-Äther 681 mg (39%) V vom Smp.  $140\text{--}170^\circ$  erhielt. Eisen(III)-chlorid-Reaktion rotviolett. IR.-Spektrum (Nujol):  $1733\text{ cm}^{-1}$  (gesättigter Ester),  $1658\text{ cm}^{-1}$  (cheliertes, ungesättigtes Lacton) und intensive Bande bei  $1616\text{ cm}^{-1}$  (zum Benzolkern konjugierte, enolische Doppelbindung). In  $\text{CCl}_4$  liegen die entsprechenden Banden bei  $1745$ ,  $1772$  und  $1621\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (322,30) Ber. C 70,80 H 4,38  $\text{OCH}_3$  9,63% Gef. C 70,87 H 4,40  $\text{OCH}_3$  9,50%

Beim Ansäuern der Reaktionsmischung fiel gelegentlich eine dünnschichtchromatographisch von V verschiedene Substanz vom Smp. ca.  $178\text{--}181^\circ$  aus, die wir nicht näher untersucht haben, die aber bei der Hochvakuumdestillation in V überging.

*Dehydrierung von V zu VI*: 200 mg V erhitzte man mit 1 g Chloranil in 4 ml Toluol 8 Std. auf  $145^\circ$ , oder in 4 ml Xylol  $2\frac{1}{2}$  Std. auf  $160^\circ$ . Nach dem Eindampfen wurde der Rückstand bei 0,005 Torr sublimiert. Die Verbindung VI sublimierte bei  $170\text{--}200^\circ$ . Smp. nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylenchlorid-Alkohol  $211\text{--}212^\circ$ . Ausbeute 165,2 mg (83%). Eisen(III)-chlorid Reaktion in Dimethylformamid-Wasser: dunkelgrün. IR.-Spektrum (Nujol):  $1709\text{ cm}^{-1}$  (aromat. Ester),  $1667\text{ cm}^{-1}$  (cheliertes Lactoncarbonyl); ( $\text{CHCl}_3$ ):  $1727$ ,  $1675\text{ cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_5$  (320,29) Ber. C 71,25 H 3,78  $\text{OCH}_3$  9,69% Gef. C 71,08 H 3,71  $\text{OCH}_3$  9,64%

*Methyläther von VI*: Eine Mischung von 1,35 g VI, 6,5 g fein pulverisiertem, trockenem Kaliumcarbonat und 5 ml Methyljodid in 50 ml trockenem Aceton hat man 15 Std. zum Sieden erhitzt, wobei man nach 7 Std. nochmals 5 ml Methyljodid zugesetzt hat. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, das Filtrat weitgehend eingengt und mit verdünnter Essigsäure versetzt. Dann hat man mit Methylenchlorid-Äther ausgeschüttelt und die organische Phase mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt im Hochvakuum destilliert und das Destillat (1,45 g) mehrmals aus Methylenchlorid-Äther umkristallisiert: 1,2 g (85,2%) VII vom Smp.  $162\text{--}164^\circ$ . Keine Farb Reaktion mit Eisen(III)-chlorid. Im IR. breite, schlecht aufgelöste Carbonyldoppelbande bei  $1739$  und  $1724\text{ cm}^{-1}$  (KBr) bzw.  $1748$  und  $1733\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$  (334,31) Ber. C 71,85 H 4,22  $\text{OCH}_3$  18,57% Gef. C 71,93 H 4,43  $\text{OCH}_3$  18,65%

*VIII aus VI*: 54 mg VI wurden mit 2 ml konz. Schwefelsäure unter Umschütteln bis zur Lösung und Eintreten einer Gasentwicklung leicht erwärmt. Man liess 30 Min. bei  $20^\circ$  stehen und goss hierauf die orange gefärbte Lösung auf Eiswasser. Nach Sättigen mit Kochsalz hat man öfters mit Methylenchlorid-Äther ausgeschüttelt. Das nach üblicher Aufarbeitung aus der organischen Phase erhaltene Produkt wurde bei  $160\text{--}180^\circ/0,01$  Torr sublimiert. Ausbeute 19,7 mg (44,5%). Nach Umlösen aus Methylenchlorid-Äthanol gelbgrüne Nadeln vom Smp.  $206\text{--}207^\circ$ . Eisen(III)-chlorid-Reaktion in Äthanol oder Dimethylformamid-Wasser: tiefgrün. IR.-Spektrum (Nujol):  $1672\text{ cm}^{-1}$  (cheliertes Lacton).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (262,25) Ber. C 77,85 H 3,84% Gef. C 77,83; 77,91 H 4,08; 4,04%

Das Produkt VIII wurde auch direkt aus V durch Erhitzen mit Polyphosphorsäure erhalten: 103 mg V hat man mit 3,5 ml Polyphosphorsäure (FLUKA; 83%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) 60 Std. auf  $115\text{--}120^\circ$  (Ölbad) erhitzt. Die rotbraune, schaumige Masse wurde nach dem Abkühlen in eiskaltem Wasser gelöst und die Lösung gründlich mit Methylenchlorid-Äther ausgeschüttelt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde bei  $150\text{--}170^\circ/0,01$  Torr destilliert und das Destillat aus Methylenchlorid-Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 65 mg (80,5%). Die Identität mit dem Stoff VIII folgte aus Smp., Misch-Smp., Dünnschichtchromatogrammen, übereinstimmenden IR.-Spektren und einer korrekten Analyse.

Auch beim 9stündigen Erhitzen des Methyläthers VII mit Polyphosphorsäure auf  $100\text{--}105^\circ$  bildete sich in 83% Ausbeute wiederum VIII, das in üblicher Weise mit dem authentischen Produkt identifiziert wurde.

*Ketolacton IX aus V*: 103 mg V gab man zu überschüssiger 3proz. Kaliumhydroxidlösung in Methanol-Wasser 1:1, unter Zusatz einer kleinen Menge  $\{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4\}$  und leitete einen Strom von Stickstoff durch. Nach Lösung des Produktes liess man das Gemisch 20 Std. bei 20° stehen. Anschliessend hat man die gelbe Lösung filtriert, mit verdünnter Salzsäure auf pH  $\sim$  1 gebracht und 3 Std. stehengelassen. Hierauf wurde mit Methylenchlorid-Äther ausgeschüttelt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Durch Destillation bei 150–170°/0,01 Torr erhielt man 61 mg (72,2%) Ketolacton IX. Smp. der farblosen Kristalle 185–186° (Methylenchlorid-Äther). Keine Eisen(III)-chlorid-Reaktion. IR.-Spektren (Nujol): 1754  $\text{cm}^{-1}$  (Lactoncarbonyl) 1686  $\text{cm}^{-1}$  (Arylketon); ( $\text{CHCl}_3$ ): 1767, 1689  $\text{cm}^{-1}$ . UV.-Spektrum (Äthanol):  $\lambda_{\text{max}}$ : 247,5 nm ( $\epsilon = 12100$ );  $\lambda_{\text{min}}$ : 226 nm ( $\epsilon = 8730$ ). Das Additionsspektrum aus Acetophenon und Phenylacetat zeigt  $\lambda_{\text{max}}$ : 243 nm ( $\epsilon = 12800$ );  $\lambda_{\text{min}}$ : ca. 220 nm ( $\epsilon = 4780$ ). NMR.-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ): Aromatenprotonen: «Dublett» 8,1 ppm (1 H, in *ortho*-Stellung zur Ketogruppe); Multiplett 6,8 bis 7,2 ppm (7 H); aliphatische Protonen: Multiplette von 2,65–4,3 ppm (4 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (264,27) Ber. C 77,26 H 4,58% Gef. C 77,20 H 4,62%

Dasselbe Produkt entstand auch beim Erhitzen mit Ameisensäure: 213 mg Substanz V hat man 3 Tage mit überschüssiger, wasserfreier Ameisensäure unter Rückfluss erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 167 mg (95,5%) der rohen Verbindung IX, die nach Umkristallisation durch Misch-Smp. und IR.-Spektrum mit authentischer Substanz identifiziert wurde.

5) *Mit 1-Methyl-2-chinolon*: 356 mg I wurden mit 328 mg (1,2 Mol) 1-Methyl-2-chinolon in 1,5 ml *t*-Butanol, in dem 147 mg Kalium gelöst worden waren, 15 Std. auf 100° erhitzt. Anschliessend setzte man noch 1 ml *t*-Butanol zu und erhitzte weitere 10 Std. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Rohprodukt destilliert und die bei 160–210°/0,01 Torr übergehende Fraktion (218 mg) mehrmals aus Methylenchlorid-Äther umkristallisiert: 180 mg (32%) fast farblose, dünn-schicht-chromatographisch (Kieselgel; Chloroform/Benzol 1:1) einheitliche Kristalle vom Smp. 226–229° (Zers.). Tiefgrüne Eisen(III)-chlorid-Reaktion (in Dimethylformamid). IR.-Spektren (Nujol): kein freies OH, Banden bei 1631, 1621 und 1595  $\text{cm}^{-1}$ ; in  $\text{CHCl}_3$ : bei 1631 (Schulter), 1621 und 1597  $\text{cm}^{-1}$ . 1-Methyl-2 chinolon zeigt in Nujol eine sehr breite, wenig aufgelöste Bande bei 1631  $\text{cm}^{-1}$ . NMR.-Spektrum (gesättigte Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ): Singulett bei 14,5 ppm (OH cheliert;  $\sim$  1 H); Aromatenmultiplette von ca. 7–8,8 ppm ( $\sim$  9 H), Singulett 3,65 ppm (N-Methyl; 3 H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$  (275,29) Ber. C 78,53 H 4,76 N 5,09% Gef. C 78,46 H 4,72 N 5,09%

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es werden basenkatalysierte Kondensationen von Homophthalsäure-dimethylester mit einigen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen beschrieben, die zu neuen hydroaromatischen Ringverbindungen führen. Das mit Cumarin entstehende Kondensationsprodukt hat man dehydriert und einigen weiteren Reaktionen unterworfen.

Zürich, Organisch-Chemisches Institut der Universität

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. H. CONOVER, in «Symposium on Antibiotics and Mould Metabolites», Chem. Soc. Special Publication 5, 48 (1956).