

*cis*-3,5-Dimethylcyclopenten (**1a**). Die Suspension von 21,8 g (0,05 Mol) Bistosylat (**1h**) in 300 ml abs. Äther wurde unter Rühren portionenweise mit 4,4 g (0,11 Mol) LiAlH<sub>4</sub> und 0,8 g (0,1 Mol) LiH versetzt. Das Gemisch wurde 24 Std. unter Rückfluss gerührt und dann unter gutem Kühlen und Rühren langsam mit 50 ml Wasser zersetzt (1 Std.). Der ausgefallene Niederschlag wurde unter leichtem Vakuum mit angeschlossener Kühlfalle abfiltriert und mehrmals mit Äther gewaschen. Die vereinigten Ätherextrakte und der Inhalt der Kühlfalle wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und langsam über eine 50-cm-Kolonnen eingengt. Der flüssige Rückstand wurde durch eine Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck destilliert und lieferte nach einem Vorlauf 3,6 g (75%) reines **1a**, Sdp. 81–82°,  $n_D^{20} = 1,418$  (Lit. [4] Sdp. 82°,  $n_D^{20} = 1,4186$ ). IR.-Spektrum in CCl<sub>4</sub> (cm<sup>-1</sup>): 3050, 1665, 1610, 730 (C=C); 1455, 1375, 1360 (CH<sub>3</sub>). NMR.-Spektrum in CCl<sub>4</sub> (ppm): 1,05 (6H, *d*) CH<sub>3</sub>, 2,0–3,0 (4H, *m*) CH<sub>2</sub> und 5,5 (2H, *s*) CH=CH.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> (96,17) Ber. C 87,42 H 12,58% Gef. C 87,33 H 12,53%

*cis*-3,5-Dimethylcyclopenten (**1a**) wird analog durch Reduktion des Bisjodides **1i** mit LiAlH<sub>4</sub> in Äther erhalten.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. A. Grob & H. R. Pfaendler, *Helv.* 53, 2130 (1970).
- [2] E. B. Reid & J. F. Yost, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 1807 (1950).
- [3] G. W. Barber & J. English, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 746 (1951).
- [4] V. A. Mironov, M. V. Mavrov & A. N. Elizarova, *Zhurnal Obschei Khimii*, 32, 2739 (1961).
- [5] P. C. Guha & D. K. Sankaran, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 70B, 2109 (1937).
- [6] R. H. Perry, *J. org. Chemistry*, 24, 829 (1959); K. B. Wiberg & K. A. Saegerbarth, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 2822 (1957).
- [7] K. B. Wiberg & B. J. Nist, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1226 (1961).

## 258. Synthesen von 2-Pyronen aus $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säurechloriden und tertiären Aminen

von M. Rey, E. Dunkelblum<sup>1)</sup>, R. Allain und André S. Dreiding

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich

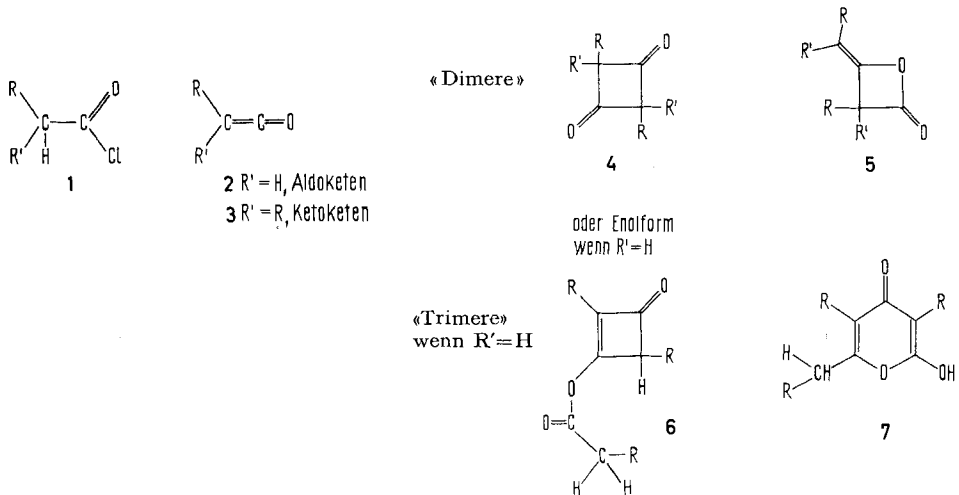
(5. X. 70)

*Summary.* A new synthesis of 2-pyrones has been developed. Two molecules of  $\alpha,\beta$ -unsaturated acid chlorides (**8**, **12** and **18**) condense, with loss of two molecules hydrogen chloride, to pairs of substituted 2-pyrones (**9** and **10**, **13** and **14**, **19** and **20**) when treated with triethyl amine in chloroform or methylene chloride at room temperature. In the case of **18**, two additional products were obtained, namely the resorcinol derivative **21** and traces of the 1,3-cyclobutanedione derivative **22**. Under the same conditions the  $\alpha,\beta$ -unsaturated acid chlorides **8**, **15**, **18** and **41** were condensed with trichloroacetyl chloride to give 6-trichloromethyl-2-pyrones (**42**, **43**, **44** and **46**). These 2-pyrones are valuable intermediates for the synthesis of 6-carboxy-2-pyrones and 6-methyl-2-pyrones.

A methyl group in  $\beta$ -position of the  $\alpha,\beta$ -unsaturated acid chloride appears to be essential for the described condensations, for the acid chlorides **16** and **17** did not yield defined products and the acid chloride **40** reacted with trichloroacetyl chloride in a very low yield. It is considered that the described reactions proceed *via* the 1,4-addition of an acid chloride to a vinyl ketene or through the acylation of an intermediate anion by an acyl derivative as outlined in reaction scheme 1. The structures of the 2-pyrones were confirmed by their spectroscopic properties, summarized in table 3, and by some of their chemical transformations.

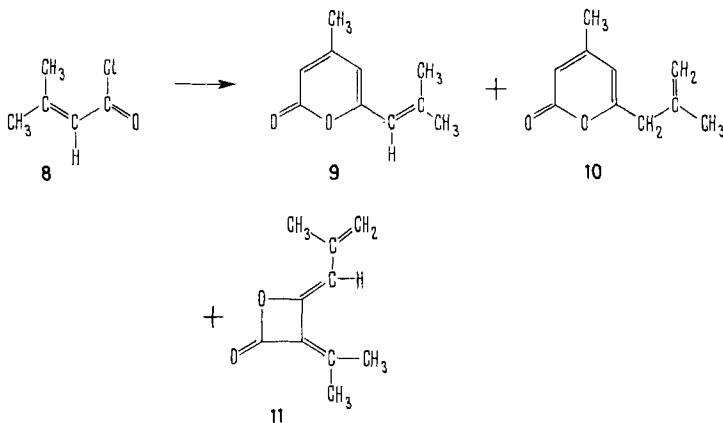
<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: Department of Organic Chemistry, Hebrew University, Jerusalem, Israel.

**Einleitung.** – Die aus Säurechloriden mit  $\alpha$ -ständigem Wasserstoff (Säurechloride **1**) unter dem Einfluss von tertiären Aminen entstehenden Selbstkondensationsprodukte werden oft als Dimere oder Trimere der abgeleiteten Ketene (**2** oder **3**) angesprochen.

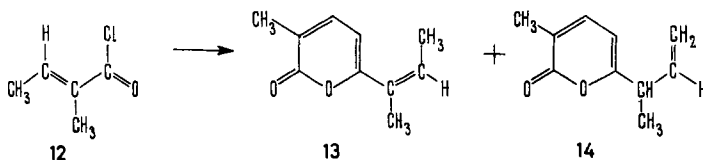


Je nach der Struktur des Säurechlorids **1** und je nach den Reaktionsbedingungen sind bisher – als «Dimere» – Cyclobutan-1,3-dione (**4**) oder deren Enolformen sowie  $\beta$ -Enollactone (**5**) und – als «Trimere» – Enolester gewisser Cyclobutenolone (**6**) sowie Pyronole (**7**) isoliert worden [1]. Solche Produkte bilden sich manchmal auch in anderen Reaktionen, wo Ketene **2** oder **3** intermediär postuliert werden können. Aus  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säurechloriden ist bisher nur ein  $\beta$ -Enollacton-«Dimeres» (**5**) beobachtet worden [2].

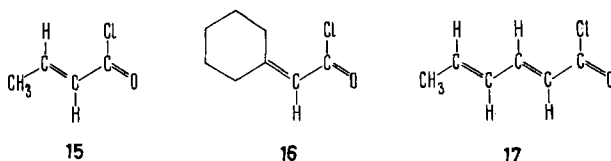
Wir berichten hier über die Bildung von zwei neuen «Dimeren»-Typen aus  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säurechloriden. Eine der Reaktionen stellt eine einfache und ausbaufähige Synthese gewisser substituierter 2-Pyrone dar.



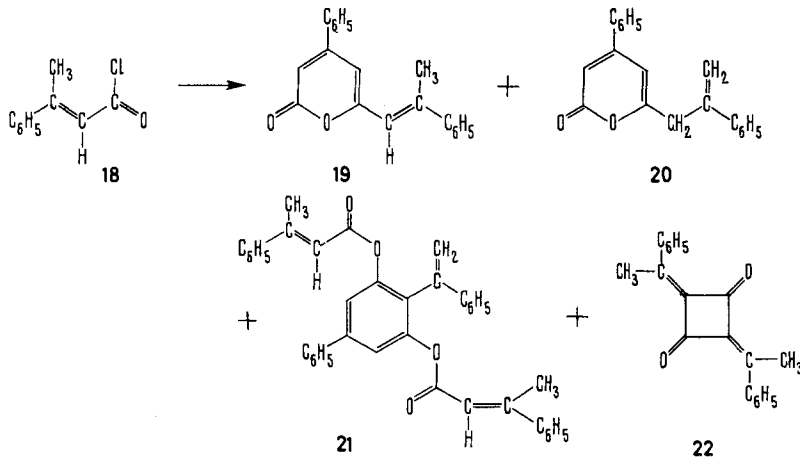
**Selbstkondensation von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säurechloriden.** – Aus einem Gemisch von Seneciosäurechlorid (**8**) und Triäthylamin in Chloroform bei Raumtemperatur isolierten wir 26% 4-Methyl-6-(2-methylpropenyl)-2-pyron (**9**) und 34% 4-Methyl-6-methylallyl-2-pyron (**10**), neben wenig des schon von *Payne* [2] beschriebenen  $\beta$ -Enollactons **11**. Unter den gleichen Bedingungen entstand aus Tiglinsäurechlorid (**12**) ein Gemisch von 31% 3-Methyl-6-(1-methylpropenyl)-2-pyron (**13**) und 34%



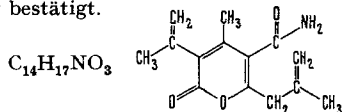
3-Methyl-6-(1-methylallyl)-2-pyron (**14**). Hingegen liessen sich in den Reaktionsprodukten aus Crotonsäurechlorid (**15**), aus Cyclohexylidenessigsäurechlorid (**16**) und aus Sorbinsäurechlorid (**17**) keine definierten Verbindungen feststellen<sup>2)</sup>.



Die gleiche Reaktion mit *trans*- $\beta$ -Methylzimtsäurechlorid (**18**) ergab ebenfalls – wenn auch in etwas schlechter Ausbeute – die zwei erwarteten, doppelbindungs-



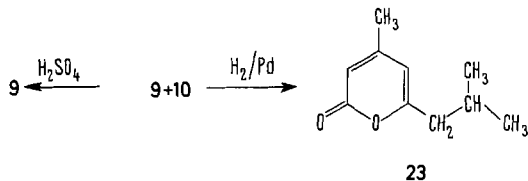
<sup>2)</sup> Im Jahre 1962 haben *Eugster & Jenny* aus den Reaktionsprodukten von Seneciosäurechlorid mit  $\beta$ -Dimethylaminocrotonsäureamid ein Produkt ( $C_{14}H_{17}NO_3$ , Smp.  $191^\circ$ ) isoliert, für das sie die  $\alpha$ -Pyron-Struktur vermuteten [3]. Ein Vergleich seines NMR.-Spektrums mit denen unserer 2-Pyrone hat nun diese Struktur bestätigt.



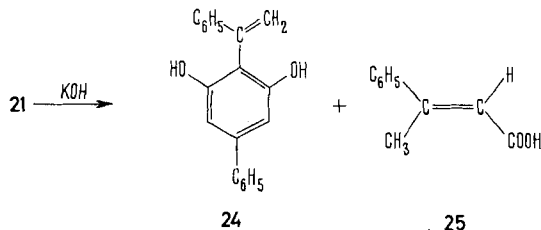
isomeren 2-Pyrone, nämlich 20% 4-Phenyl-6-(2-phenylpropenyl)-2-pyron (**19**) und 7% 4-Phenyl-6-(2-phenylallyl)-2-pyron (**20**); daneben wurden noch 17% eines neuartigen «Tetrameren» (**21**) sowie 1% eines interessanten «Ketendimeren» (**22**) isoliert.

Die Alkylpyrone **9** und **10**, bzw. **13** und **14** wurden mittels präparativer Gas-Chromatographie, die höhermolekularen Verbindungen **19**, **20**, **21** und **22** durch Flüssig-Chromatographie auf Silicagel voneinander getrennt. Das Pyron **20** wurde nur in 70-proz. Reinheit (zusammen mit 30% **19**) erhalten. Die angegebenen Pyronstrukturen liessen sich aus den spektroskopischen Eigenschaften (UV., IR., NMR., siehe Tabelle 3) und gewissen Reaktionen ableiten.

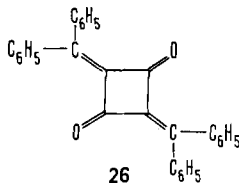
Das Pyrongemisch **9** und **10** gab beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure in Äther das schon bekannte einheitlich konjugierte 2-Pyron **9** [4]. Katalytische Hydrierung des gleichen Gemisches führte zu 4-Methyl-6-isobutyl-2-pyron (**23**).



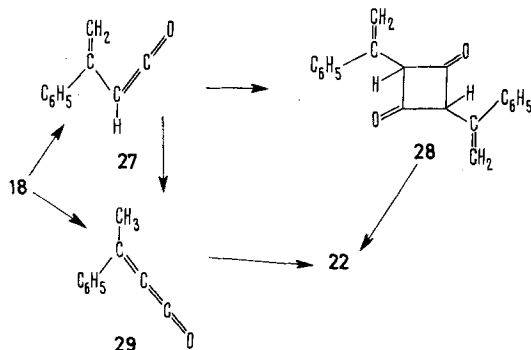
Das «Keten-Tetramere» **21** wurde durch Verseifung in das «Keten-Dimere» **24** (ein Resorcinderivat) und in *trans*- $\beta$ -Methylzimtsäure (**25**) umgewandelt. Die wichtigsten Argumente für die Strukturen **21** und **24** ergeben sich aus den Massenspektren (Molekulargewichte), aus den IR.-Spektren ( $C=O$ ,  $1735\text{ cm}^{-1}$ , nur in **21**, aber  $C=C$ ,  $1625$  und  $1630\text{ cm}^{-1}$ , in beiden) und aus den NMR.-Spektren, wo die folgenden Strukturaspekte erkennbar waren: 1) Zwei äquivalente Cinnamoylreste in **21** (Vergleich mit bekannten Signalen). 2) Zwei neue Arylwasserstoffatome, zusätzlich zu denjenigen der vier Zimtsäurearomaten, in **21** unter den Aromaten ( $\delta = 7,3-8,0$ ) und in **24** separat ( $\delta = 6,79$ ). 3) Zwei endständige Vinylwasserstoffatome in **21** ( $\delta = 5,99$  und  $5,57$ ) und in **24** ( $\delta = 6,13$  und  $5,45$ ).



Das Keten-Dimere **22** ist rot (UV.-Maxima bei 510, 412, 376 und 263 nm) und zeigt im IR.-Spektrum eine starke  $C=O$  Bande bei  $1675\text{ cm}^{-1}$ . Im NMR.-Spektrum

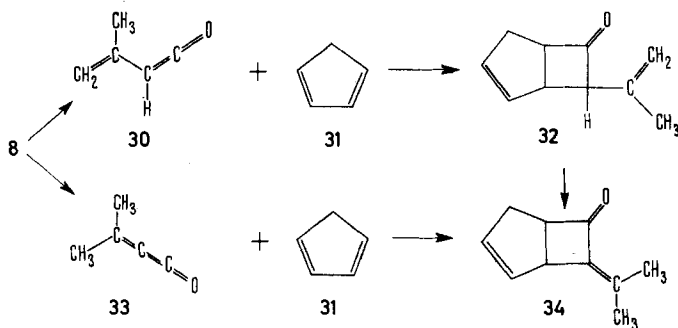


sind nur ein Methylprotonensinglett bei  $\delta = 1,92$  ppm und zwei Aromatenprotonenmultiplette bei  $\delta = 6,7$  und  $7,2$  in einem Intensitätsverhältnis von 6:6:4 sichtbar. Diese Eigenschaften sind denen eines von *Taylor* [5] beschriebenen «Alkyliidenketen-Dimeren» (**26**) analog. Es ist noch nicht klar, ob es sich hier um die Dimerisierung eines – wie bei *Taylor* [5] – direkt, oder dann über das Vinylketen (**27**), gebildeten Alkyliidenketens **29** handelt, oder ob das Vinylketen **27** sich zunächst zu **28** dimerisierte und die Doppelbindungen erst dann in Konjugation (zu **22**) wanderten. Für die erste

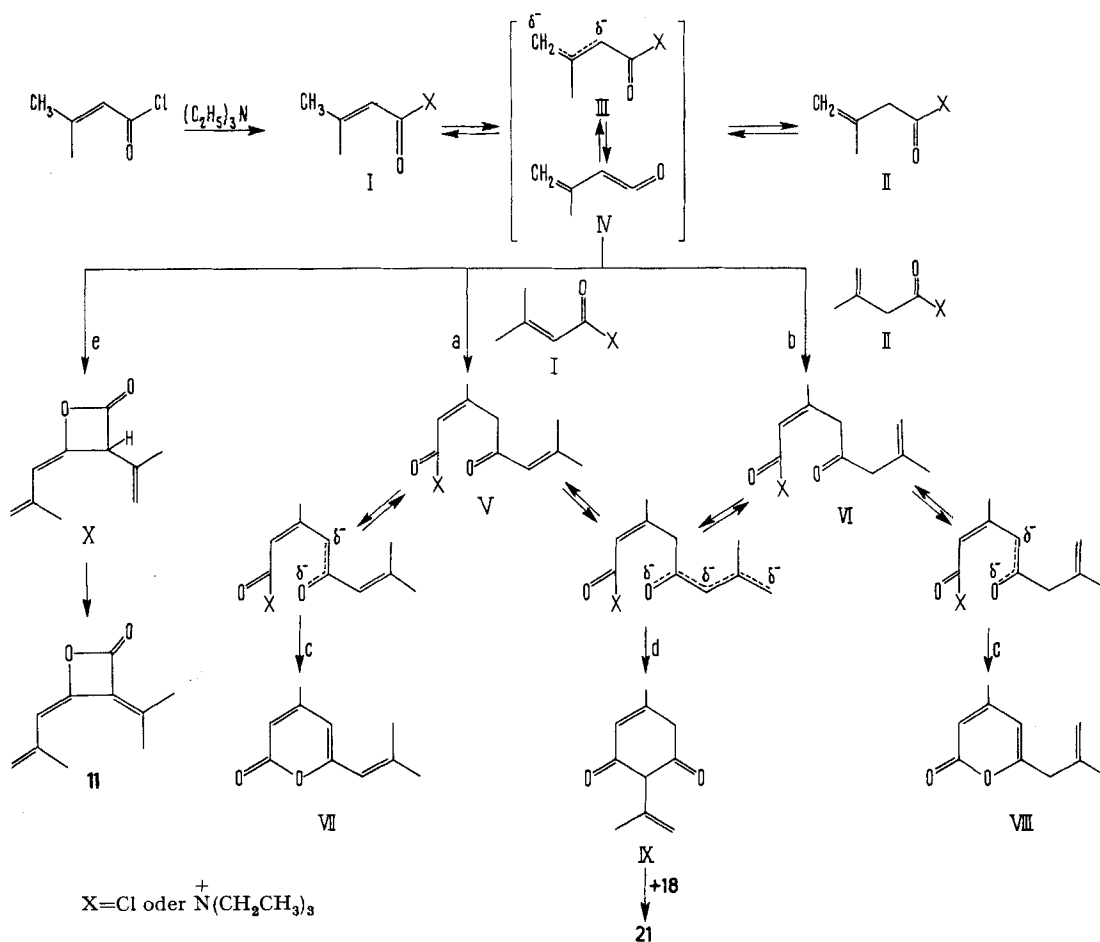


Möglichkeit spricht, dass Aldoketene (zu denen auch **27** gehört) sonst unter diesen Bedingungen nur  $\beta$ -Enollactone bilden [1] (siehe aber auch weiter unten).

**Mechanismus.** – Die Bildung der 2-Pyrone sowie des Resorcin-Esters **21** und des  $\beta$ -Enollactones **11** durch Dehydrohalogenierung von  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säurechloriden mit Triäthylamin kann man sich *a priori* über folgende Wege (siehe Reaktionsschema 1) vorstellen: Allen gemeinsam ist das schnelle vorgelagerte Gleichgewicht zwischen den beiden Säurechloriden und/oder Acylammoniumsalzen I und II durch Deprotonierung zum Enolat III, welches wiederum durch Abspaltung und Angriff eines  $\text{Cl}^-$  oder  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  im Gleichgewicht mit dem Keten IV stehen könnte. Ob danach eine 1,4-Addition an das Keten IV stattfindet, oder ob das Anion III durch Acylierung am Kohlenstoff mit den Acylderivaten I und II zu den entsprechenden Zwischenprodukten V (Weg a) und VI (Weg b) führt, kann nicht entschieden werden. Die Letzteren cyclisieren sich unter den basischen Bedingungen entweder am Sauerstoff (Weg c) zu den entsprechenden Pyronen VII und VIII oder am Kohlenstoff (Weg d)

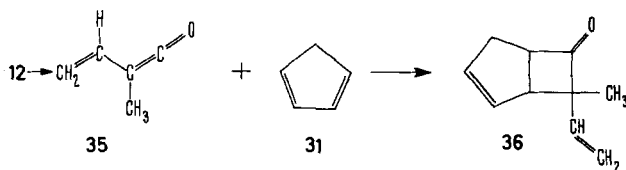


## Reaktionsschema 1

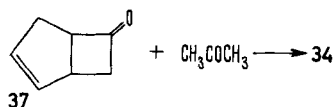


über IX zum Resorcinderivat **21**. Die Entstehung des  $\beta$ -Lactones **11** wurde schon von Payne [2] durch Dimerisierung des Ketens IV über X (Weg e) erklärt.

Dass Ketene tatsächlich auch unter den hier behandelten Bedingungen auftreten, zeigte sich bei der Reaktion mit Seneciosäurechlorid (**8**) in Gegenwart von Cyclopentadien (**31**), wobei in 30-proz. Ausbeute 7-Isopropyliden-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**34**) entstand. Payne [2] hat gezeigt, dass unter seinen Bedingungen das Vinylketen **30** als Zwischenprodukt auftritt. Es lässt sich noch nicht entscheiden, ob dies hier auch der Fall ist (oberer Weg, über **30** und **32**) oder ob die Vinylketene **30** und **27** sich schneller in die Alkylidenketene **33** und **29** (unterer Weg) umlagern. Im Falle der Reaktion von Tiglinsäurechlorid (**12**) kann sich kein Alkylidenketen bilden; die Cycloaddition an Cyclopentadien (**31**) fand denn auch direkt mit dem Vinylketen **35** statt und es entstand in 80-proz. Ausbeute ein Gemisch des *exo*- und des *endo*-Isomeren von 7-Methyl-7-vinyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**36**) [6].



Die Strukturen der beiden Cycloaddukte ergaben sich aus den spektroskopischen Eigenschaften<sup>3)</sup> (siehe auch Experimenteller Teil) für **34** [UV.: 250 nm, IR.: 1740 cm<sup>-1</sup>; NMR.:  $\delta = 1,77/S$  und  $1,97/S$  (1:1)] und für **36** [IR.: 1776 cm<sup>-1</sup>; NMR.:  $\delta = 1,37/S$  und  $1,02/S$  (1:2)] sowie aus einer Alternativsynthese von **34** aus Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**37**) und Aceton.



**Kondensation von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säurechloriden mit Trichloracetylchlorid.** – Zur Bekräftigung des vorgeschlagenen Mechanismus (Reaktionsschema 1) versuchten wir die Kondensation von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säurechloriden (**38**) mit Trichloracetylchlorid (**39**), das sich bei ähnlichen Reaktionen [8] [9] als kräftiges Acylierungsreagens erwies und welches sich auch gut an Ketene addiert [10]. Dabei bildeten sich in den meisten Fällen die entsprechenden 6-Trichlormethyl-2-pyrone (**42–46**) in guter Ausbeute. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

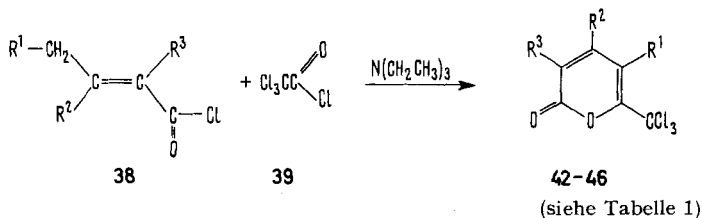


Tabelle 1. Synthese der 6-Trichlormethyl-2-pyrone **42–46** aus  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säurechloriden und Trichloracetylchlorid **39**

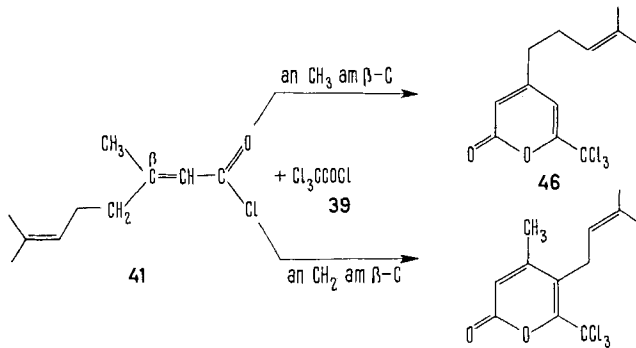
$\alpha,\beta$ -ungesättigtes Säurechlorid	6-Trichlormethyl-2-pyron			Ausbeute
	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	
Seneciosäurechlorid ( <b>8</b> )	<b>42</b>	H	CH <sub>3</sub>	83%
Crotonsäurechlorid ( <b>15</b> )	<b>43</b>	H	H	90%
<i>trans</i> - $\beta$ -Methylzimtsäurechlorid ( <b>18</b> )	<b>44</b>	H	Phenyl	55%
<i>trans</i> -2-Pentensäurechlorid ( <b>40</b> )	<b>45</b>	CH <sub>3</sub>	H	10%
Geranoylsäurechlorid ( <b>41</b> )	<b>46</b>	H		84%

Die Struktur der in Tabelle 1 aufgeführten 2-Pyrone wurden mit Hilfe der spektroskopischen Daten (siehe Tabelle 3) und durch Hydrolyse zu den entsprechenden 2-Pyron-6-carbonsäuren (siehe Tabelle 2) abgeleitet.

<sup>3)</sup> Bei der Interpretation der NMR.-Spektren half uns eine ausführliche Arbeit aus unserem Laboratorium über Keten-Cyclopentadien-Addukte [7].

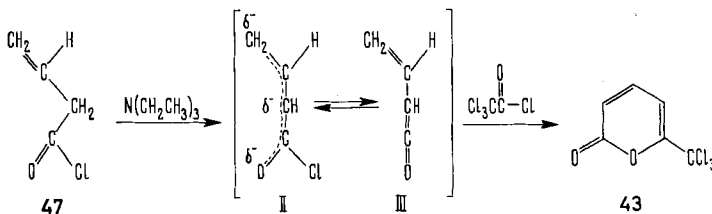
Es ist bemerkenswert, dass Tiglinsäurechlorid (**12**) mit Trichloracetylchlorid (**39**) nicht das erwartete 2-Pyron gegeben hat<sup>4)</sup>, während bei der Selbstkondensation von **12** die 2-Pyrene **13** und **14** in über 70% Ausbeute entstanden sind. Im Gegensatz dazu reagierte Crotonsäurechlorid (**15**), welches bei der Selbstkondensation nur ein polymeres Produkt ergab, mit Trichloracetylchlorid in 90% Ausbeute zu 6-Trichlormethyl-2-pyron (**43**). Die Tatsache, dass *trans*-2-Pentensäurechlorid (**40**) nur in kleiner Ausbeute und Cyclohexylidenessigsäurechlorid (**16**) gar nicht zu einem 6-Trichlormethyl-2-pyron reagierten, lässt vermuten, dass eine  $\beta$ -Methylgruppe zur Bildung von 2-Pyronen notwendig ist. Diese Vermutung wird bekräftigt durch die Bildung des 4-substituierten 2-Pyrones **46** aus Geranoylsäurechlorid (**41**) und Trichloracetylchlorid, wo die Kondensation ausschliesslich an der  $\text{CH}_3$ -Gruppe am  $\beta$ -C-Atom (zum 4-substituierten 2-Pyron **46**) und nicht an der am  $\beta$ -C-Atom sitzenden  $\text{CH}_2$ -Gruppe stattfand.

Die Entstehung der 6-Trichlormethyl-2-pyrene **42–46** lässt sich auch durch Acylierung des Anions II am Kohlenstoff (siehe Reaktionsschema 2) oder eine 1,4-



Addition an das Keten III formulieren. Eine Acylierung am Sauerstoff [8] [9] würde nicht zu einem 2-Pyron führen.

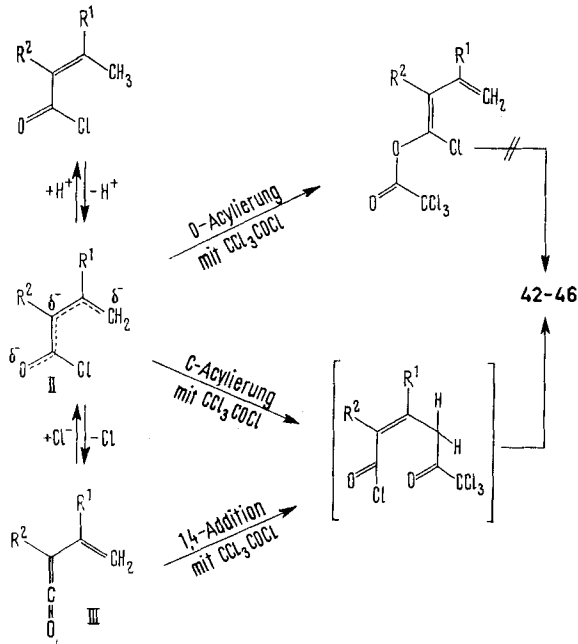
Dass das Anion II oder das Keten III auch aus einem entsprechenden  $\beta, \gamma$ -unge-sättigten Säurechlorid entsteht, zeigt die Reaktion des Vinyllessigsäurechlorids (**47**) mit Trichloracetylchlorid (**39**): Es konnte das 2-Pyron **43** in 30% Ausbeute isoliert werden.



<sup>4)</sup> Bei diesem Versuch wurde jeweils das Disproportionierungsprodukt der Reaktion von Trichloracetylchlorid mit Triäthylamin [8] [11] isoliert. Offenbar läuft diese Reaktion schneller ab als die Kondensation mit Tiglinsäurechlorid.



Reaktionsschema 2



**Reaktionen und Eigenschaften der Pyrone.** – Hydrolyse der 6-Trichlormethyl-2-pyrone **42–44** mit konz. Schwefelsäure gab die entsprechenden 2-Pyron-6-carbonsäuren **48–50**.

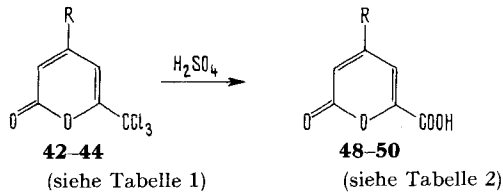


Tabelle 2. Hydrolyse der 6-Trichlormethyl-2-pyrone **42–44** mit Schwefelsäure

6-Trichlormethyl-2-pyron	2-Pyron-6-carbonsäure	R	Ausbeute	Lit.
<b>42</b>	<b>48</b>	$\text{CH}_3$	96%	[12]
<b>43</b>	<b>49</b>	H	96%	[13]
<b>44</b>	<b>50</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	58%	

Die Hydrolyse von 4-(4-Methyl-pent-3-enyl)-6-trichlormethyl-2-pyron (**46**) in Schwefelsäure verlief unter Cyclisierung zu 8,8-dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-iso-

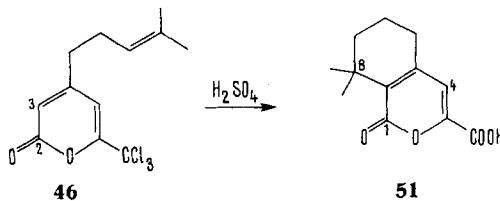


Tabelle 3. UV-, IR.- und NMR.-Spektraldaten der 2-Pyron


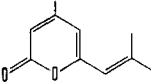
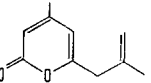
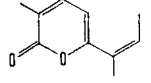
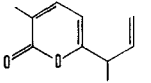
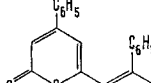
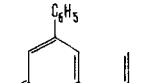
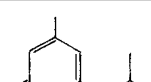
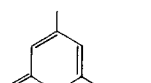
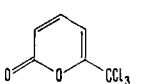
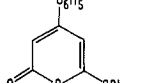

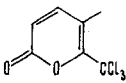
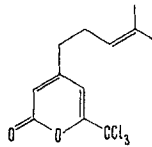
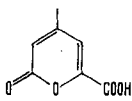
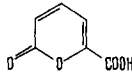
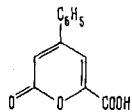
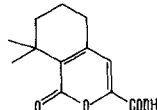
2-Pyron 	Nr.	UV.- Max. nm ( $\epsilon$ )	IR.-Absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )		NMR.-Signale in ppm, Multiplizität, $J$ in Hz			Pyron $\text{CH}_3$
			C=O	C=C	H-C3	H-C4	H-C5	
	<b>9</b>	330 (10200)	1735	1648	5,66 <i>S, b</i>	–	5,66 <i>S, b</i>	2,07 <i>S, g</i>
	<b>10</b>	295 (7100)	1735	1645	5,72 <i>S, bg</i>	–	5,80 <i>S, b</i>	2,07 <i>D</i> ( $\sim 1$ )
	<b>13</b>	326 (9000)	1720	1645	–	6,94 <i>D</i> $\times$ <i>Q</i> (6,8 & $\sim 1,5$ )	5,90 <i>D</i> (6,8)	1,95 <i>D</i> ( $\sim 1,5$ )
	<b>14</b>	296 (6600)	1728	1640	–	6,93 <i>D</i> $\times$ <i>Q</i> (6,3 & $\sim 1,5$ )	5,77 <i>D</i> (6,3)	1,95 <i>D</i> ( $\sim 1,5$ )
	<b>19</b>	365 (14400)	1710	1628	6,38 <i>S, g</i>	–	6,38 <i>S, g</i>	–
	<b>20</b>	a)	a)	a)	6,28 <i>S, g</i>	–	6,28 <i>S, g</i>	–
	<b>23</b>	295 (7000)	1735	1650	5,71 <i>Q</i> ( $\sim 1,5$ )	–	5,78 <i>S, b</i>	2,07 <i>D</i> ( $\sim 1,5$ )
	<b>42</b>	288 (6900)	1745	1650	6,22 <i>D</i> $\times$ <i>Q</i> ( $\sim 1,5$ & $\sim 1,5$ )	–	6,78 <i>D</i> ( $\sim 1,5$ )	2,30 <i>D</i> ( $\sim 1,5$ )
	<b>43</b>	287 (7400)	1750	1640	6,43 <i>D</i> $\times$ <i>D</i> (9,3 & $\sim 1$ )	7,65 <i>D</i> $\times$ <i>D</i> (6,8 & 9,3)	6,90 <i>D</i> $\times$ <i>D</i> (6,8 & $\sim 1$ )	–
	<b>44</b>	238 (19600) 308 (7500)	1730	1645	6,59 <i>D</i> ( $\sim 1,5$ )	–	7,20 <i>D</i> ( $\sim 1,5$ )	–

Tabelle 3. (Fortsetzung)

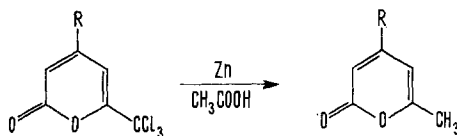
	Nr.	UV.- Max. nm ( $\epsilon$ )	IR.-Absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )		NMR.-Signale in ppm, Multiplizität, $J$ in Hz			Pyron $\text{CH}_3$
			C=O	C=C	H-C3	H-C4	H-C5	
	45	a)	a)	a)	6,35 <i>D</i> (9,4)	7,26 <i>D</i> (9,4)	–	2,42 <i>S</i>
	46	288 (6900)	1760	1650	6,03 <i>S, g</i>	–	6,62 <i>D</i> (~1)	–
	48	296 (7300)	1725	1650	6,43 <i>D x Q</i> (~1,5 & ~1,5)	–	7,07 <i>D</i> (~1,5)	2,23 <i>D</i> (~1,5)
	49	304 (7400) [15]	1735	1630	6,65 <i>D x D</i> (9,3 & 1)	7,71 <i>D x D</i> (9,3 & 6,5)	7,20 <i>D x D</i> (6,5 & 1)	–
	50	241 (24800) 279 (11300) 320 (7200)	1745	1630	6,97 <i>D</i> (~1,5)	–	7,53 <i>D</i> (~1,5)	–
	51	301 (8700)	1720	1640	–	–	6,94 <i>S</i>	–

a) Kein UV.- und IR.-Spektrum gemessen, da nicht rein erhalten.

cumarin-3-carbonsäure (**51**) in 50% Ausbeute. Die Richtung der Cyclisierung an C3 wurde durch die Lage ( $\delta = 6,94$ ) und das Fehlen einer allylischen Kopplung des NMR.-Signals von H-C4 in **51** abgeleitet.

Die Pyronsäure **48** wurde auch durch Chromsäureoxydation von **9** erhalten.

Die Reaktion der 6-Trichlormethyl-2-pyrone mit Zink in Eisessig, welche die entsprechenden 6-methylsubstituierten 2-Pyrone liefert, wird in einer anderen Arbeit [14] beschrieben.



Die für die 2-Pyrone charakteristischen UV-, IR.- und NMR.-Daten sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Man beachte die C=O Banden im IR.-Spektrum aller 2-Pyrone bei 1710–1760  $\text{cm}^{-1}$  (siehe auch [15]), die Verschiebung der UV.-Maxima ( $\Delta\lambda = +30$  bis 35 nm), verursacht durch die konjugierten Doppelbindungen im Substituenten an Stellung 6, und die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Pyronprotonen H-C3, H-C4 und H-C5 in den NMR.-Spektren (siehe auch [16]).

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Stiftung für Wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich und der Firma SANDOZ AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

### Experimenteller Teil

**1. Allgemeines.** – 1.1. Die Reinheit der hier beschriebenen Substanzen wurde entweder durch Gas- oder durch Dünnschicht-Chromatographie festgestellt und durch die Klarheit der NMR.-Spektren bestätigt. Die Elementaranalysen ergaben in den meisten Fällen gute Werte. Die Smp. wurden in einem Büchi-Schmelzpunktpapparat (System Dr. Tottoli) gemessen und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen und IR.-Spektren stammen aus dem Mikrolaboratorium unseres Institutes (Leitung H. Frohofer). Die NMR.-Spektren wurden in unserem Kernresonanzlaboratorium (Leitung Prof. W. v. Philipsborn) gemessen.

1.2. *NMR.-Spektren.* Die Signale der NMR.-Spektren (aufgenommen mit einem Varian A-60-Spektrometer) sind hier in der folgenden Weise beschrieben: NMR. (Lösungsmittel):  $\delta$ -Werte in ppm/Multiplizität (Aufspaltung in Hz), Anzahl der Protonen Pr. (Zuordnung). Die  $\delta$ -Werte beziehen sich auf internes Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ). Die Multiplizität wird durch folgende Symbole ausgedrückt: S = Singlett, D = Dublett, Q = Quartett, M = Multiplett; die bei den Symbolen stehenden Zeichen bedeuten: b = breit, g = gespalten, k = komplex, d = degeneriert.

1.3. *Gas-Chromatographie* (GC.). GC.-A: Analytisch, 1520-B (Aerograph) Hitzdrahtdetektor, Ofentemperatur 140°, Säule: 5 Fuss lang,  $\frac{1}{8}$  Inch Durchmesser, beladen mit 5% Silicon SE-30 auf Chromosorb W-AW/DMCS, 25 ml/Min. Helium.

GC.-B: Präparativ, A-350 (Aerograph) Hitzdrahtdetektor, Ofentemperatur 220°, Säule: 10 Fuss lang,  $\frac{3}{8}$  Inch Durchmesser, beladen mit 20% Silicon SE-30 auf Chromosorb W. 200 ml/Min. Helium.

GC.-C: Wie GC.-A jedoch 100° Ofentemperatur.

1.4. *Ausgangsprodukte.* Die Säurechloride wurden wie folgt hergestellt: Seneciosäurechlorid (**8**), aus Seneciosäure und Thionylchlorid [2]; Tiglinsäurechlorid (**12**), aus Tiglinsäure und Benzoylchlorid [17]; *trans*- $\beta$ -Methyl-zimtsäurechlorid (**18**), aus der entsprechenden Säure [18] und Oxalylchlorid. Crotonsäurechlorid (**15**) wurde von Fluka AG bezogen. Vynlessigsäurechlorid (**47**), aus Vynlessigsäure und Thionylchlorid [19]; *trans*-2-Pentensäurechlorid (**40**), aus *trans*-2-Pentensäure und Thionylchlorid; Geranoylsäurechlorid (**41**), aus Geranoylsäure<sup>6)</sup> und Thionylchlorid [20]. Das Triäthylamin wurde über Natriumhydrid destilliert.

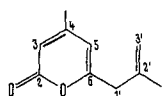
### 2. Reaktionen der $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säurechloride mit Triäthylamin

2.1. *Mit Seneciosäurechlorid* (**8**). In eine eisgekühlte Lösung von 95 g (800 mMol) Seneciosäurechlorid (**8**) in 600 ml alkoholfreiem Chloroform wurde unter Rühren eine Lösung von 86 g (850 mMol) Triäthylamin in 150 ml alkoholfreiem Chloroform getropft. Das Gemisch wurde 30 Std. bei Raumtemperatur stengelassen, im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen, durch Abnutschen vom unlöslichen Triäthylaminhydrochlorid getrennt und wieder im Rotationsverdampfer eingedampft. Destillation des Rückstandes in einem Rotationsverdampfer bei 90–100°/0,01 Torr gab 42,5 g (65%) dunkelrotes Öl, welches nach GC.-A aus einem Gemisch von hauptsächlich 3 Substanzen im Verhältnis von 8%:52%:40% bestand. Die am schnellsten wandernde 8%-Komponente konnte durch Vergleich ihrer Retentionszeit mit einem authentischen Produkt als 3-Hydroxy-2-isopropyliden-5-methyl-3,5-hexadiensäure- $\beta$ -lacton (**11**) [2] identifiziert

<sup>6)</sup> Wir danken der Firma Firmenich & Cie, Genf, für die Geranoylsäure, welche hier gebraucht wurde.

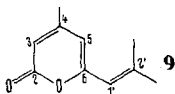
werden. Die beiden Hauptprodukte wurden durch präparative Gas-Chromatographie (GC.-B) abgetrennt.

Die schneller wandernde Fraktion (52%) bestand aus *4-Methyl-6-methylallyl-2-pyron* (**10**). UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 221 (5900), 295 (7100) nm (ε). IR. (CCl<sub>4</sub>): C=O 1735; C=C 1645; cm<sup>-1</sup>.



NMR. (CCl<sub>4</sub>): 5,80/b S, 1 Pr. (H-C5); 5,72/bg S, 1 Pr. (H-C3); 4,78/bg S, 2 Pr. (2 × H-C3'); 3,06/S, 2 Pr. (2 × H-C1'); 2,07/D (J = ~1), 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C4); 1,73/g S, 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C2'); δ (Hz).

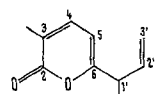
Die langsamer wandernde Fraktion bestand aus *4-Methyl-6-(2-methylpropenyl)-2-pyron* (**9**). UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 231 (14000), 330 (10200) nm (ε). – IR. (CCl<sub>4</sub>): C=O 1735, C=C 1648; cm<sup>-1</sup>. –



NMR. (CCl<sub>4</sub>): 5,66/bg S, 3 Pr. (H-C3, H-C5, H-C1'); 2,10/b S, 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C2'); 2,07/g S, 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C4); 1,89/b S, 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C2'); δ (Hz). Umkristallisation aus Hexan gab das reine **9** vom Smp. 46° (Lit. 47° [3]).

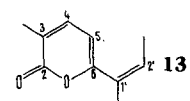
2.2. Mit *Tiglinsäurechlorid* (**12**). 23,7 g (200 mMol) Tiglinsäurechlorid (**12**) und 21,2 g (210 mMol) Triäthylamin in 200 ml alkoholfreiem Chloroform wurden wie unter 2.1. beschrieben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Destillation im Rotationsverdampfer bei 80–90°/0,01 Torr gab 11,9 g (72%) gelbrotes Öl, welches nach GC.-A zu mindestens 90% aus einem 1:1-Gemisch bestand. Die beiden Komponenten würden gas-chromatographisch (gC.-B) voneinander getrennt.

Die schneller wandernde Fraktion bestand aus *3-Methyl-6-(1-methylallyl)-2-pyron* (**14**). UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) Max. 218 (7100), 296 (6600) nm (ε). – IR. (CCl<sub>4</sub>): C=O 1728, C=C 1640; cm<sup>-1</sup>. –



NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,93/D × Q (J = 6,3 & ~1,5), 1 Pr. (H-C4); 5,81/D × D × D (J = 17,2 & 9,3 & 6,8), 1 Pr. (H-C2'); 5,77/D (J = 6,3), 1 Pr. (H-C5); 5,02/D × D × D (J = 17,2 & ~1,5 & ~1), 1 Pr. (H-C3'); 5,00/D × D × D (J = 9,3 & ~1,5 & ~1, 1 Pr. (H-C3'); 3,20/Q × D × M (J = 6,8 & 6,8), 1 Pr. (H-C1'); 1,95/D (J = ~1,5), 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C3); 1,29/D (J = 6,8), 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C1'); δ (Hz).

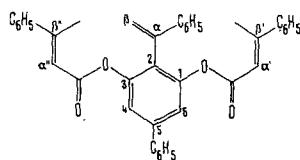
Die langsam wandernde Fraktion bestand aus *3-Methyl-6-(1-methylpropenyl)-2-pyron* (**13**).



UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 233 (11200), 326 (9000) nm (ε). – IR. (CCl<sub>4</sub>): C=O 1720, C=C 1645; cm<sup>-1</sup>. NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,94/D × Q (J = 6,8 & ~1,5), 1 Pr. (H-C4); 6,39/Q × M (J = ~7 & ~1,5), 1 Pr. (H-C2'); 5,90/D (J = 6,8), 1 Pr. (H-C5); 1,95/D (J = ~1,5), 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C3); 1,79/M, 6 Pr. (CH<sub>3</sub>-C1', CH<sub>3</sub>-C2); δ (Hz).

2.3. Mit *trans-β-Methyl-Zimtsäurechlorid* (**18**). Wie unter 2.1. beschrieben, wurden zu 3,6 g (20 mMol) *trans-β-Methylzimsäurechlorid* (**18**) in 20 ml alkoholfreiem Chloroform 2,2 g (22 mMol) Triäthylamin in 10 ml Chloroform getropft und aufgearbeitet. Der braune Rückstand wurde langsam an 100 g Silicagel mit Benzol chromatographiert. Die folgenden Hauptfraktionen wurden jeweils dünnschichtchromatographisch (Hexan/Aceton 4:1) untersucht oder gereinigt.

Die 1. Fraktion (500 mg, 17%) war ziemlich einheitlich. Präparative Dünnschichtchromatographie und Umkristallisation aus Essigester/Hexan gab den analysenreinen *2-(α-Styryl)-5-phenylresorcin-di-(β-methylzimsäure)-ester* (**21**), Smp. 88–89°. UV.



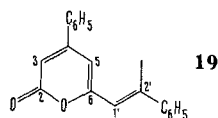
**21**

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 265 (63000) nm (ε). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1735; C=C 1625 cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 8,0–7,3/M, 22 Pr. (alle ArH); 6,24/Q (J = ~1), 2 Pr. (H-Cα', H-Cα''); 5,99/D (J = ~1,5), 1 Pr. (H-Cβ); 5,57/D, (J = ~1,5), 1 Pr. (H-Cβ); 2,56/D (J = ~1), 6 Pr. (CH<sub>3</sub>-Cβ' + CH<sub>3</sub>-Cβ''); δ (Hz). MS.: M<sup>+</sup> = 576 m/e.

Die 2. Fraktion war rot und zeigte im Dünnschichtchromatogramm mindestens 7 Flecke. Trituration mit Diisopropyläther/Hexan lieferte 25 mg (1%) einer stark roten Substanz, die zur Hauptsache aus *1,3-bis-(α-Methylbenzyliden)-cyclobutan-2,4-dion* (**22**) bestand, Smp. 70–80°. UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 263 (9600), 376 Schulter (19200), 412 (27000), 510 (500) nm (ε). – IR. (KBr): C=O 1675 cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,20/M, 4 Pr. (ortho-ArH); 6,69/M, 6 Pr., meta- & para-ArH; 1,92/S, 6 Pr. (CH<sub>3</sub>); δ. – MS.: M<sup>+</sup> = 288 m/e.

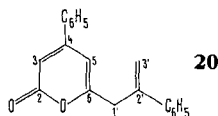
Die 3. Fraktion – sehr wenig eines dicken Öls – wurde nicht weiter untersucht.

Die 4. Fraktion (500 mg, 17%) bestand aus fast reinem 4-Phenyl-6-(2-phenylpropenyl)-2-pyron (**19**). Umkristallisation aus Benzol/Hexan gab das analysenreine Produkt vom Smp. 126°. UV.



( $C_2H_5OH$ ): Max. 230 (17600), 272 (26600), 365 (14400) nm ( $\epsilon$ ). - IR. (KBr):  $C=O$  1710,  $C=C$  1628;  $cm^{-1}$ . - NMR. ( $CDCl_3$ ): 7,5/ $M$ , 10 Pr. (ArH-C4 und ArH-C2'); 6,47/ $bgS$ , 1 Pr. (H-(1')); 6,38/ $gS$ , 2 Pr. (H-C3, H-C5); 2,60/ $D$  ( $J = \sim 1$ ), 3 Pr. ( $CH_3-C2'$ );  $\delta$  (Hz). - MS.:  $M^+ = 288$  m/e.

Die 5. Fraktion (300 mg) 10% erwies sich nach Dünnschichtchromatogramm und NMR-Spektrum als ein Gemisch von ca. 70% 4-Phenyl-6-(2-phenylallyl)-2-pyron (**20**) und ca. 30% **19**.

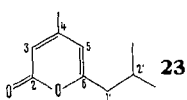


NMR. von **20**: ( $CDCl_3$ ): 7,35/ $M$ , 10 Pr. (ArH-C4 & ArH-C2'); 6,28/ $gS$ , 2 Pr. (H-C3, H-C5); 5,58/ $bs$ , 1 Pr. (H-C3'); 5,23/ $bs$ , 1 Pr. (H-C3'); 3,68/ $bs$ , 2 Pr. ( $H_2-C1'$ );  $\delta$  (Hz). In diesem Mischspektrum wurden die NMR.-Signale von **19** durch Vergleich mit dem oben beschriebenen Spek-

trum von **19** sowie auf Grund ihrer Intensitäten identifiziert und sind hier nicht beschrieben. Die restlichen NMR.-Banden erlaubten die oben angegebene Interpretation für die Struktur von **20**.

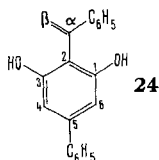
2.4. 4-Methyl-6-(2-methylpropenyl)-2-pyron (**9**) aus dem Gemisch von **9** und **10**. Eine Mischung von 30 ml konzentrierter Schwefelsäure, 60 ml Äther und 18 g (110 mMol) des aus Seneciosäurechlorid und Triäthylamin erhaltenen Pyron-Gemisches von **9** und **10** wurde während 20 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen, mit Eiswasser verdünnt und dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über  $Na_2SO_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Destillation des Rückstandes bei 90–100°/0,1 Torr gab 11,2 g (62%) gelbes Öl, welches beim Stehen fest wurde. Umkristallisation aus Hexan gab das reine 4-Methyl-6-(2-methylpropenyl)-2-pyron (**9**) vom Smp. 43–45° (Lit. 47° [3]), dessen NMR.-Spektrum mit dem oben beschriebenen identisch war.

2.5. 4-Methyl-6-(1-isobutyl)-2-pyron (**23**). 0,56 g (3,4 mMol) des destillierten Reaktionsproduktes aus Seneciosäurechlorid und Triäthylamin (Gemisch von **9** + **10**) wurden in 30 ml Pentan mit 60 mg 5-proz. Pd/C hydriert. Nach 2 Std. Schütteln war die Wasserstoffaufnahme (79,7 ml;  $\sim 3,5$  mMol) beendet. Das Gemisch wurde filtriert und im Rotationsverdampfer eingedampft. Destillation des Rückstandes im Kugelrohr bei 60–70°/1 Torr gab 0,42 g (75%) 4-Methyl-6-(1-isobutyl)-2-pyron (**23**). UV. ( $C_2H_5OH$ ): Max. 219 (3300), 295 (7000), nm ( $\epsilon$ ). - IR. ( $CCl_4$ ):  $C=O$  1735;  $C=C$  1650;  $cm^{-1}$ . - NMR. ( $CCl_4$ ): 5,78/ $bs$ , 1 Pr. (H-C5); 5,71/ $Q$  ( $J = \sim 1$ ), 1 Pr. (H-C3); 2,4–1,7/ $kM$ , 3 Pr. ( $H_2-(1')$ ); 2,07/ $D$  ( $J = \sim 1$ ), 3 Pr. ( $CH_3-C4$ ); 0,94/ $D$  ( $J = 6$ ), 6 Pr. ( $(CH_3)_2-C2'$ );  $\delta$  (Hz).



2.6. Verseifung von 2- $\alpha$ -Styryl-5-phenyl-resorcin-di-( $\beta$ -methylzimtsäure)-ester (**21**). Ein Gemisch von 0,576 g (1 mMol) **21** und 50 ml 5-proz. methanolischer Kalilauge wurden 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt, mit Wasser versetzt und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Wasserphase wurde mit Äther gewaschen, mit Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten phenol- und säurehaltigen Ätherextrakte wurden mehrmals mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung ausgeschüttelt. Die wässrigen Extrakte wurden mit Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit Äther extrahiert. Die säurehaltigen Ätherextrakte wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Umkristallisation des Rückstandes (150 mg) aus Hexan/Benzol gab 90 mg (28%) reine trans- $\beta$ -Methylzimtsäure (**25**) vom Smp. 92–93°, deren NMR.-Spektrum mit dem eines authentischen Produktes identisch war.

Die mit  $NaHCO_3$ -Lösung gewaschene phenolhaltige Ätherphase (siehe oben) wurde über  $MgSO_4$  getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Destillation des Rückstandes (230 mg) im Kugelrohr bei 120–130°/0,01 Torr gab 170 mg (59%) reines 2- $\alpha$ -Styryl-5-phenyl-resorcin (**24**) als



Glas vom Smp. 46–49°. UV. ( $C_2H_5OH$ ): Max. 253 (26000) nm ( $\epsilon$ ). - IR. ( $CHCl_3$ ): OH 3520; OH 3380;  $C=CH_2$  1630;  $cm^{-1}$ . - NMR. ( $CDCl_3$ ): 7,32/ $M$ , 10 Pr. (ArH-C5 & ArH-C $\alpha$ ); 6,79/ $S$ , 2 Pr. (H-C4, H-C6); 6,13/ $D$  ( $J = \sim 1$ ), 1 Pr. (H-C $\beta$ ); 5,45/ $D$  ( $J = \sim 1$ ), 1 Pr. (H-C $\beta$ ); 5,35/ $bs$ , 2 Pr. (2  $\times$  OH);  $\delta$  (Hz). MS.:  $M^+ = 288$  m/e.

3. Reaktionen von Säurechloriden mit Triäthylamin in Gegenwart von Cyclopentadien (**31**). - 3.1. Von Seneciosäurechlorid. 11,9 g (100 mMol) Seneciosäurechlorid (**8**) wurden in Gegenwart von 16,5 g (250 mMol) Cyclopentadien (**31**) mit 12,1 g (120 mMol) Triäthylamin in

100 ml alkoholfreiem Chloroform wie unter 2.1. beschrieben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Das Rohprodukt (9,3 g, ~63%) bestand nach GC.-A aus einem Gemisch von hauptsächlich 3 Substanzen, die präparativ gas-chromatographisch (GC.-B) abgetrennt wurden und durch Vergleich der NMR.-Spektren mit authentischen Präparaten identifiziert wurden. Es bestanden die am schnellsten wandernde Fraktion (46%) aus 7-Isopropyliden-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**34**), die zweite Fraktion (22%) aus 4-Methyl-6-methyl-2-pyron (**10**) und die am langsamsten wandernde dritte Fraktion (32%) aus 4-Methyl-6-(2-methylpropenyl)-2-pyron (**9**).

*Unabhängige Synthese von 7-Isopropyliden-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (34).* Ein Gemisch von 5,4 g (50 mMol) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**37**) [21], 11,6 g (20 mMol) Aceton und 40 ml 1N NaOH-Lösung wurden 48 Std. bei Raumtemperatur gerührt, mit Eisessig neutralisiert und dreimal mit Äther extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Rotationsverdampfer abgedampft. Der Rückstand (6,6 g; 89%) bestand nach dem NMR.-Spektrum und nach GC.-C aus mindestens 95-proz. 7-Isopropyliden-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**34**). Durch Gas-Chromatographie (GC.-B) wurde ein analysenreines Produkt erhalten. UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 250 (11500) nm ( $\epsilon$ ). – IR. (CCl<sub>4</sub>): C=O 1740 cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 5,71/M, 2 Pr. (H-C2, H-C3); 3,82/M, 1 Pr. (H-C1); 3,49/M, 1 Pr. (H-C5); 2,5/M, 2 Pr. (H<sub>2</sub>-C4); 1,97/S, 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C8); 1,77/S, 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C8);  $\delta$ .

*3.2. Von Tiglinsäurechlorid (12).* Zu einer Lösung von 10,0 g (85 mMol) Tiglinsäurechlorid (**12**) und 20 g (300 mMol) Cyclopentadien in 70 ml alkoholfreiem Chloroform wurde unter Rühren und Kühlung mit Eis eine Lösung von 9,1 g (90 mMol) Triäthylamin in 30 ml Chloroform während 30 Min. getropft. Nach 20 Std. Stehen bei 0° wurde das Gemisch im Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, durch Abnutschen vom unlöslichen Triäthylamin-Hydrochlorid getrennt und das Filtrat im Rotationsverdampfer eingedampft. Destillation des Rückstandes im Rotationsverdampfer bei 82–85°/12 Torr gab 9,7 g (77%) 7-Methyl-7-vinyl-bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**36**), welches nach GC.-C mindestens 95-proz. war, jedoch nach dem NMR.-Spektrum aus einem 1:2-Gemisch der *exo*-Methyl- und *endo*-Methyl-Isomeren [6] bestand. IR. (CCl<sub>4</sub>): C=O 1776 cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,1–5,4/M, 3 Pr. (H-C2, H-C3, H-C8); 5,2–4,8/M, 2 Pr. (H<sub>2</sub>-C9); 3,86/D  $\times$  T ( $J = 3$  & 8), 1 Pr. (H-C5); 3,5–3,05/M, 1 Pr. (H-C1); 2,4/M, 2 Pr. (H<sub>2</sub>-C4); 1,37/S und 1,02/S, zusammen 3 Pr. im Verhältnis 1:2 (CH<sub>3</sub>-C7 -*exo* bzw. -*endo*);  $\delta$  (Hz).

**4. Synthese der 6-Trichlormethyl-2-pyrene 42–46.** – *4.1. 4-Methyl-6-trichlormethyl-2-pyron (42).* In eine Lösung von 23,7 g (200 mMol) Seneciosäurechlorid (**8**) und 70 g (385 mMol) Trichloracetylchlorid in 300 ml alkoholfreiem Chloroform wurde unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 60 ml (430 mMol) Triäthylamin in 50 ml Chloroform getropft. Nach 20 Std. Stehen bei Raumtemperatur wurde dreimal mit Wasser und zweimal mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Umkristallisation des festen Rückstandes aus Essigester und zweimalige Kristallisation der Mutterlaugenrückstände gab 37,8 g (83%) 4-Methyl-6-trichlormethyl-2-pyron (**42**) vom Smp. 113–115°. UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 288 (6900) nm ( $\epsilon$ ). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1745; C=C 1650 cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 6,78/D ( $J = \sim 1,5$ ), 1 Pr. (H-C5); 6,22/D  $\times$  Q ( $J = \sim 1,5$  &  $\sim 1,5$ ), 1 Pr. (H-C3); 2,30/D ( $J = \sim 1,5$ ), 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C4);  $\delta$  (Hz).

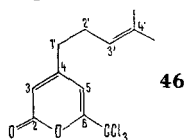
*4.2. 6-Trichlormethyl-2-pyron (43).* – *4.2.1. Aus Crotonsäurechlorid (15):* 20,9 g (200 mMol) Crotonsäurechlorid und 70 g (385 mMol) Trichloracetylchlorid wurden mit 60 ml (430 mMol) Triäthylamin in 350 ml Methylenchlorid wie unter 2.9.1. beschrieben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Destillation des festen Rohproduktes in einem mit einer Fraktionier Vorrichtung versehenen Rotationsverdampfer bei 95–103°/0,01 Torr gab 38,8 g (90%) 6-Trichlormethyl-2-pyron (**43**) als feste Masse. Umkristallisation aus Äther gab ein analysenreines Präparat vom Smp. 63–64°. UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 287 (7400) nm ( $\epsilon$ ). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): C=O 1750; C=C 1640 cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 7,65/D  $\times$  D ( $J = 6,8$  & 9,3), 1 Pr. (H-C4); 6,90/D  $\times$  D ( $J = 6,8$  &  $\sim 1$ ), 1 Pr. (H-C5); 6,43/D  $\times$  D ( $J = 9,3$  &  $\sim 1$ ), 1 Pr. (H-C3);  $\delta$  (Hz).

*4.2.2. Aus Vinyllessigsäurechlorid (47):* Reaktion von 2,1 g (20 mMol) Vinyllessigsäurechlorid [19] (enthält 7% Crotonsäurechlorid), 7,2 g (40 mMol) Trichloracetylchlorid und 5,0 g (50 mMol) Triäthylamin in 40 ml Methylenchlorid gab nach der unter 4.1. beschriebenen Methode und anschließender Chromatographie auf 40 g Silicagel mit 9:1 Hexan/Essigester 2,4 g Öl. Kugelrohrdestillation bei 110–125°/0,1 Torr gab 2,0 g (40%) 6-Trichlormethyl-2-pyron (**43**), das nach NMR.-Spektrum mit ungefähr 15% eines nicht näher untersuchten Nebenproduktes verunreinigt war.

4.3. *4-Phenyl-6-trichlormethyl-2-pyron (44)*. Reaktion von 1,8 g (10 mMol) *trans-β*-Methylzimtsäurechlorid (**18**), 3,4 g (19 mMol) Trichloracetylchlorid und 2,2 g (22 mMol) Triäthylamin in 25 ml alkoholfreiem Chloroform nach der unter 4.1. beschriebenen Methode gab eine dunkelbraune Masse, die nach Kristallisation aus Diisopropyläther und Behandlung mit Aktivkohle 1,6 g (55%) *4-Phenyl-6-trichlormethyl-2-pyron (44)* vom Smp. 121–122° lieferte. Eine weitere Umkristallisation gab das analysenreine **44**, Smp. 124–125°. UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 238 (19600), 277 (11400), Schulter 308 (7500), nm (ε). – IR. (KBr): C=O 1730; C=C 1645; cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,58/M, 5 Pr. (ArH-C4); 7,20/D (J = ~1,5), 1 Pr. (H-C5); 6,59/D (J = ~1,5), 1 Pr. (H-C3); δ (Hz).

4.4. *5-Methyl-6-trichlormethyl-2-pyron (45)*. 23,7 g (200 mMol) *trans-2*-Pentensäurechlorid (**40**) und 70 g (385 mMol) Trichloracetylchlorid wurden nach der unter 4.1. beschriebenen Methode mit 60 ml (430 mMol) Triäthylamin in 350 ml Methylenchlorid zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Kugelrohrdestillation bei 100–140°/0,1 Torr gab 12,5 g (27%) braunes Öl, welches sich nicht kristallisieren liess und nach Dünnschichtchromatogramm nur etwa 50% **45** enthielt. Präparative Dünnschichtchromatographie gab ca. 90-proz. *5-Methyl-6-trichlormethyl-2-pyron (45)*, Ausbeute ~10%. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 7,26/D (J = 9,4), 1 Pr. (H-C4); 6,37/D (J = 9,4), 1 Pr. (H-C3); 2,42/S, 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C5); δ (Hz).

4.5. *4-(4-Methyl-pent-3-enyl)-6-trichlormethyl-2-pyron (46)*. 1,86 g (10 mMol) Geranoylsäurechlorid (**41**)<sup>6</sup> und 3,4 g (19 mMol) Trichloracetylchlorid wurden in 40 ml Methylenchlorid mit 2,2 g (22 mMol) Triäthylamin wie oben beschrieben zur Reaktion gebracht und aufgearbeitet. Kugelrohrdestillation des braunen öligen Rückstandes bei 150–155°/0,1 Torr gab 2,5 g (84%) über 90-proz. *4-(4-Methyl-pent-3-enyl)-6-trichlormethyl-2-pyron (46)*. Das analysenreine **46** wurde



durch Chromatographie auf Silicagel mit Benzol in 64% Ausbeute erhalten<sup>6</sup>). – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 288 (6850) nm (ε). – IR. (CCl<sub>4</sub>): C=O 1760; C=C 1650 cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CCl<sub>4</sub>): 6,62/D (J = ~1), 1 Pr. (H-C5); 6,03/g S, 1 Pr. (H-C3); 5,05/b M, 1 Pr. (H-C3'); 2,42/b M, 4 Pr. (H<sub>2</sub>-C1', H<sub>2</sub>-C2'); 1,70/S, 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C4'); 1,60/S, 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C4'); δ (Hz). MS.: M<sup>+</sup> = 295 m/e.

## 5. Hydrolyse der 6-Trichlormethyl-2-pyrone zu den 2-Pyron-6-carbonsäuren. –

Die verschiedenen 6-Trichlormethyl-2-pyrone wurden in konz. Schwefelsäure (95–97-proz.) 4 Std. auf 80° erhitzt. Das erhaltene Gemisch wurde vorsichtig in Eiswasser gegossen. Nach Stehen über Nacht wurde die ausgefallene 2-Pyron-6-carbonsäure abgutscht und mit Eiswasser gewaschen. Die in der Mutterlauge gelöst gebliebene Säure wurde jeweils durch dreimalige Extraktion mit Essigester isoliert.

5.1. *4-Methyl-2-pyron-6-carbonsäure (48)*. Hydrolyse von 5,6 g (25 mMol) *4-Methyl-6-trichlormethyl-2-pyron (42)* in 20 ml Schwefelsäure gab 3,7 g (96%) *4-Methyl-2-pyron-6-carbonsäure (48)* vom Smp. 194–198° (Lit.: 194° [12]). – NMR. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 7,07/D (J = ~1,5), 1 Pr. (H-C5); 6,43/D × Q (J = 1,5 & ~1,5), 1 Pr. (H-C3); 2,23/D (J = ~1,5), 3 Pr. (CH<sub>3</sub>-C4); δ (Hz).

5.2. *2-Pyron-6-carbonsäure (49)*. 5,34 g (25 mMol) *6-Trichlormethyl-2-pyron (43)*, in 20 ml Schwefelsäure wie unter 5.1. beschrieben hydrolysiert, ergaben 3,5 g (100%) *2-Pyron-6-carbonsäure (49)* vom Smp. 230–232° (Lit.: 228–230° [13]). – NMR. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 7,71/D × D (J = 9,3 & 6,5), 1 Pr. (H-C4); 7,20/D × D (J = 6,5 & ~1), 1 Pr. (H-C5); 6,65/D × D (J = 9,3 & ~1), 1 Pr. (H-C3); δ (Hz).

5.3. *4-Phenyl-2-pyron-6-carbonsäure (50)*. Hydrolyse von 0,29 g (1 mMol) *4-Phenyl-6-trichlormethyl-2-pyron (44)* in 2 ml Schwefelsäure wie unter 5.1. beschrieben und Umkristallisation der rohen Säure aus Essigester/Hexan gab 0,125 g (58%) *4-phenyl-2-pyron-6-carbonsäure (50)* vom Smp. 238–239°. – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 241 (24800), 279 (11300), 320 (7200) nm (ε). – IR. (KBr): C=O 1745; C=C 1630; cm<sup>-1</sup>. – NMR. ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): 7,75/M, 5 Pr. (ArH); 7,53/D (J = ~1,5), 1 Pr. (H-C5); 6,97/D (J = ~1,5), 1 Pr. (H-C3); δ (Hz).

5.4. *8,8-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-isocumarin-3-carbonsäure (51)*. 0,295 g (1 mMol) *4-(4-Methyl-pent-3-enyl)-6-trichlormethyl-2-pyron (46)* wurden in 2 ml Schwefelsäure (95–97%) 2 Std. auf 90° erwärmt. Das Gemisch wurde in Eiswasser gegossen, viermal mit Methylenchlorid extrahiert, die Säure in gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung aufgenommen, durch Ansäuern mit HCl ausgefällt,

<sup>6</sup>) Grössere Mengen von **46** lassen sich, infolge Zersetzung bei der Destillation, nur durch Flüssigkeitschromatographie reinigen.



abgenutscht und getrocknet: 0,110 g (50%) 8,8-Dimethyl-5,6,7,8-tetrahydro-isocumarin-3-carbonsäure (**51**) vom Smp. 187–190°. UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): Max. 208 (13500), 301 (8700), nm (ε). – IR. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): C=O 1720; C=C 1640; cm<sup>-1</sup>. – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 10,25/b S, 1 Pr. (OH); 6,94/S, 1 Pr. (H–C 4); 2,57/M, 2 Pr. (H<sub>2</sub>–C5); 1,69/M, 4 Pr. (H<sub>2</sub>–C6, H<sub>2</sub>–C7); 1,35/S, 6 Pr. (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–C8); δ (Hz).

**6. Oxydation von 4-Methyl-6-(2-methylpropenyl)-2-pyron (9) mit CrO<sub>3</sub>.** – Zu einer gerührten Lösung von 4,11 g (25 mMol) **9** in 100 ml Aceton wurde unter Rückfluss so viel Jones-Reagens [22] getropft, dass die gelbrote Farbe nach 20 Min. noch bestehen blieb. Das Gemisch wurde im Rotationsverdampfer stark konzentriert und dann mit 40-proz. methanolischer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Methanol wurde im Rotationsverdampfer abgedampft und der Rückstand in 250 ml Wasser aufgenommen. Durch fünfmaliges Extrahieren mit Methylencchlorid liessen sich 2,73 g (65%) 4-Methyl-2-pyron-6-carbonsäure-methylester erhalten, dessen NMR.-Spektrum mit dem eines authentischen Produktes [12] übereinstimmte.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. Borrmann*, «Houben-Weyl», Bd. VII/4, Sauerstoffverbindungen II, S. 255 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968; *D. G. Farnum, J. R. Johnson, R. E. Hess, T. B. Marshall & B. Webster*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 5191 (1965).
- [2] *G. B. Payne*, *J. org. Chemistry* **31**, 718 (1966).
- [3] *C. H. Eugster*, private Mitteilung.
- [4] *G. Lohaus & C. Beermann*, Deutsches Pat. 1159962 [Chem. Abstr. **60**, 13227 c (1964)]; *A. O. Fitton & R. K. Smalley*, «Pract. Heterocyclic Chemistry», S. 77, Academic Press, New York 1968; *R. H. Wiley & J. G. Esterle*, *J. org. Chemistry* **21**, 1335 (1956); **22**, 1257 (1957); *G. Lohaus, W. Friederich & J. P. Jeschke*, *Chem. Ber.* **100**, 658 (1967).
- [5] *G. A. Taylor*, *Chem. Commun.* **1968**, 1314; *J. chem. Soc. (C)* **1969**, 1755.
- [6] *M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher & A. S. Dreiding*, *Helv.* **53**, 417 (1970).
- [7] *M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher, U. A. Huber & A. S. Dreiding*, unveröffentlichte Resultate.
- [8] *R. Giger, R. Allain, M. Rey & A. S. Dreiding*, *Helv.* **53**, 120 (1970).
- [9] *W. T. Brady, F. H. Parry, III, R. Roe, Jr., E. F. Hoff & L. Smith*, *J. org. Chemistry* **35**, 1515 (1970).
- [10] *W. T. Brady & L. Smith*, *J. org. Chemistry* **33**, 4550 (1968).
- [11] *A. M. Platoshkin, Yu. A. Cheburkov & I. L. Knunyants*, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1969**, 112 [Chem. Abstr. **70**, 114541 c (1969)]; *R. R. Fraser & R. B. Swingle*, *Tetrahedron* **25**, 3469 (1969).
- [12] *L. Higginbotham & A. Lapworth*, *J. chem. Soc.* **123**, 1325 (1923).
- [13] *R. H. Wiley & A. J. Hart*, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 1942 (1954).
- [14] *E. Dunkelblum, M. Rey & A. S. Dreiding*, *Helv.* **54** (1970), im Druck.
- [15] *K. Yamada*, *Bull. chem. Soc. Japan* **35**, 1323 (1962).
- [16] *W. H. Pirkle & M. Dines*, *J. Heterocycl. Chemistry* **6**, 1 (1969).
- [17] *C. Weygand & G. Hilgetag*, «Organisch-chemische Experimentierkunst», S. 331, Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1964.
- [18] *S. Lindemann*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **50**, 1270 (1917).
- [19] *G. H. Jeffery & A. I. Vogel*, *J. chem. Soc.* **1948**, 661.
- [20] *D. Barnard & L. Bateman*, *J. chem. Soc.* **1950**, 926.
- [21] *B. T. Brooks & G. Wilbert*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 870 (1941); *A. T. Blomquist & J. Kwiatek*, *ibid.* **73**, 2098 (1951); *M. Rey, U. A. Huber & A. S. Dreiding*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 3583.
- [22] *Org. Syntheses* **45**, 28 (1965).