

homodispers. Einzelheiten ergeben sich aus den Legenden zu den Abbild. 1, 2 und 3. Die Ergebnisse mit der Phywe-Ultrazentrifuge, die wir mit einer automatischen Kühlung versehen hatten, wurden durch Messungen an der Spinco-Ultrazentrifuge bestätigt. Ebenso konnte das Mol.-Gewicht nach der Gleichgewichtsmethode mit diesem Instrument bestätigt werden.

NARSINH MULJIBHAI SHAH und PARMANAND MAGANLAL SHAH

Hydroxy-acyl-cumarone, III¹⁾

**Friessche Verschiebung
von 5-substituierten 6-Acyloxy-3-methyl-cumarilsäuren**

Aus dem Department of Chemistry, St. Xavier's College, Ahmedabad-9, Indien

(Eingegangen am 13. Juli 1959)

Durch Chlor, Brom oder die Äthylgruppe in 5-Stellung substituierte 6-Acyloxy-3-methyl-cumarilsäuren gehen durch Friessche Verschiebung in die 5-substituierten 6-Hydroxy-7-acyl-3-methyl-cumarilsäuren über, welche sich zu den entsprechenden Cumaronen decarboxylieren lassen.

In Fortsetzung unserer Mitteil.¹⁾ über die Friessche Verschiebung von 6-Acyloxy-3-methyl-cumarilsäuren, die einen Syntheseweg für 6-Hydroxy-7-acyl-3-methyl-cumaron darstellt, unternahmen wir die vorliegende Untersuchung über den Einfluß verschiedener Substituenten auf den Ablauf der genannten Umlagerungsreaktion. Als Substituenten wählten wir Chlor, Brom und die Äthylgruppe in der 5-Stellung des Cumarilsäuresystems.

Die für die vorliegende Arbeit benötigten 5-Brom- (IIa), 5-Chlor- (IIe) und 5-Äthyl-6-hydroxy-3-methyl-cumarilsäuren (IIi) bereiteten wir durch alkalische Hydrolyse der entsprechenden 6-substituierten 3-Chlor-7-hydroxy-4-methyl-cumarine Ia, e und i, hergestellt durch Pechmann-Kondensation von 4-Chlor-, 4-Brom- und 4-Äthyl-resorcin mit α -Chlor-acetessigsäure-äthylester.

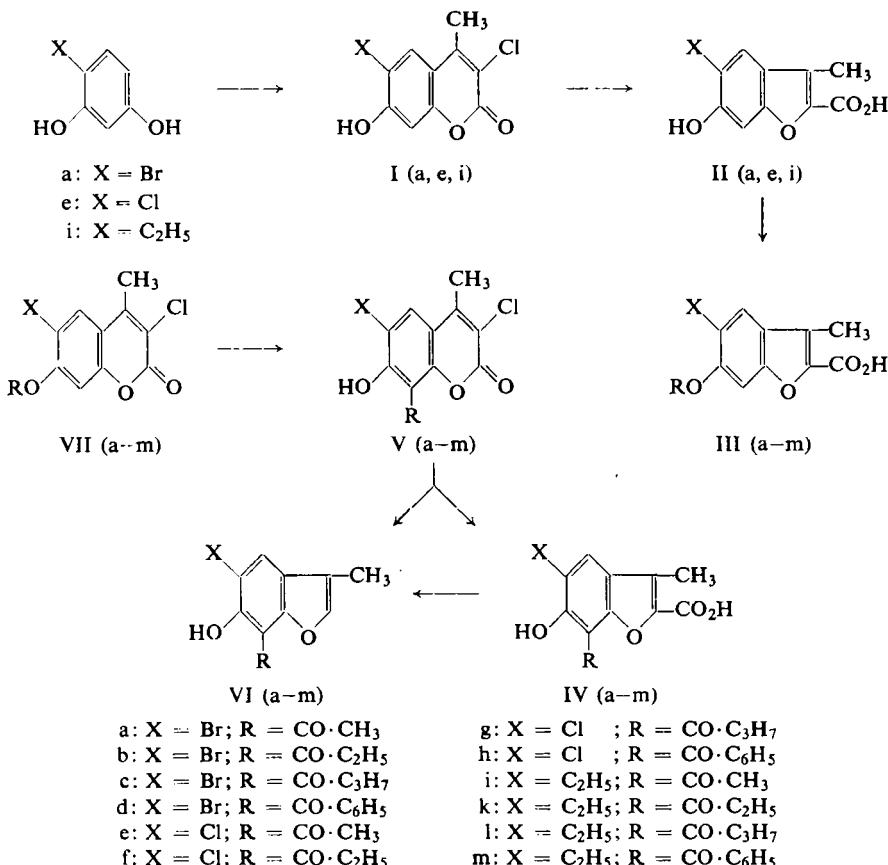
5-Brom-6-acetoxy-3-methyl-cumarilsäure (IIIa) unterwarfen wir der Friesschen Verschiebung bei 150–160°, wie früher beschrieben¹⁾. Dem Umlagerungsprodukt ordneten wir die Konstitution IVa der 5-Brom-6-hydroxy-7-acetyl-3-methyl-cumarilsäure zu, da es sich mit der aus dem Cumaron Va durch alkalische Hydrolyse gewonnenen Cumarilsäure als identisch erwies.

Die Ketosäure IVa lieferte bei der Decarboxylierung das entsprechende Cumaron VIa, in jeder Hinsicht identisch mit dem Cumaron, das man durch Alkalieinwirkung auf das Cumaron Va erhielt; das letztere bereiteten wir durch Friessche Verschiebung aus VIIa.

Analog überließen wir die 6-Propionyloxy- (IIIb), 6-Butyryloxy- (IIIC) und die 6-Benzoyloxy-5-brom-3-methyl-cumarilsäure (IIId) den Bedingungen der Fries-Reak-

¹⁾ II. Mitteil.: N. M. SHAH und P. M. SHAH, Chem. Ber. 92, 2933 [1959].

tion und isolierten 7-Propionyl- (IV b), 7-Butyryl- (IV c) und 7-Benzoyl-5-brom-6-hydroxy-3-methyl-cumarilsäure (IV d), welche bei der Decarboxylierung die entsprechenden Cumarone VI b-d ergaben.



In ähnlicher Weise untersuchten wir das Verhalten der 5-Chlor-6-acyloxy-3-methyl-cumarilsäuren III e-h. Auch hier waren die Produkte der Friesschen Verschiebung die 5-Chlor-6-hydroxy-7-acyl-3-methyl-cumarilsäuren IV e-h. Sie ließen sich decarboxylieren zu den entsprechenden 5-Chlor-cumaronen VI e-h, identisch mit den durch alkalische Hydrolyse der 6-Chlor-cumarine V e-h gewonnenen Produkten.

Ganz analog verliefen die beschriebenen Umsetzungen, ausgehend von den 6-Acyl-oxo-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäuren III i-m.

Die geschilderten Ergebnisse machen deutlich, daß die genannten Substituenten in der 5-Stellung der Acyloxy-cumarilsäuren deren Friessche Verschiebung weder verhindern noch einen verzögernden Einfluß auf ihren Ablauf ausüben; die Keto-cumarilsäuren waren in guten Ausbeuten erhältlich. Mit der Decarboxylierung dieser Säuren hat man eine bequeme Methode zur Herstellung von *o*-Hydroxy-acyl-cumaronen und ihren 5-substituierten Abkömmlingen an der Hand.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE²⁾

A. Friessche Verschiebung der 5-Brom-6-acyloxy-3-methyl-cumarilsäuren zu 5-Brom-6-hydroxy-7-acyl-3-methyl-cumarilsäuren

3-Chlor-6-brom-7-hydroxy-4-methyl-cumarin (Ia): Die Mischung von 10 g *4-Brom-resorcin*, 12 ccm *α-Chlor-acetessigsäure-äthylester* und 60 ccm konz. Schwefelsäure ließ man über Nacht stehen und goß das Reaktionsgemisch sodann auf Eis. Das hierbei abgeschiedene *Cumarin* kristallisierte aus Eisessig in blaßgrünen Nadeln vom Schmp. 255°.

$C_{10}H_6BrClO_3$ (289.5) Ber. Gesamthalogen 39.89 Gef. Gesamthalogen 40.10

Hydrolyse von Ia zu 5-Brom-6-hydroxy-3-methyl-cumarilsäure (IIa): 10 g *Ia* wurden mit 200 ccm 5-proz. Natronlauge 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die beim Ansäuern der braunen Lösung abgeschiedene Substanz behandelte man mit Natriumhydrogencarbonatlösung und säuerte den so erhaltenen Extrakt an. Die dabei anfallende Säure *IIa* kristallisierte aus verd. Äthanol mit Schmp. 216 – 217° (Zers.).

$C_{10}H_7BrO_4$ (271.1) Ber. Br 29.52 Gef. Br 29.41

Die *Acetoxyverbindung IIIa*, hergestellt durch Rückflußkochen der Säure mit Acetanhydrid/Pyridin wurde wie üblich isoliert: Aus verd. Essigsäure kristallisierten kurze farblose Nadeln vom Schmp. 207 – 208° (Zers.).

$C_{12}H_9BrO_5$ (313.1) Ber. Br 25.56 Gef. Br 25.51

Friessche Verschiebung von IIIa: Eine innige Mischung von 3 g *IIIa* und 5 g wasserfreiem Aluminiumchlorid, durch ein Calciumchloridrohr geschützt, erhitzte man 1 Stde. auf 150 bis 160°. Man kühlte den Schmelzkuchen und erhielt nach üblicher Aufarbeitung eine gelbe Substanz (*IVa*), die aus Eisessig in gelben Nadeln vom Schmp. 251° (Zers.) kristallisierte. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe; grüne Farbreaktion mit Äthanol. Eisen(III)-chloridlösung.

$C_{12}H_9BrO_5$ (313.1) Ber. Br 25.56 Gef. Br 25.44

Decarboxylierung von IVa zu 5-Brom-6-hydroxy-7-acetyl-3-methyl-cumaron (VIa): Das vorstehend erhaltene Umlagerungsprodukt *IVa* erhitzte man 10 Min. auf 255°, wobei sich im kälteren Teil des Reagenzglases gelbliche Nadeln vom Schmp. 113° abschieden. Der braune Rückstand ergab nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung sowie mit Wasser und nach anschließendem Trocknen das *Cumaron VIa* vom Schmp. 112 – 113° (aus Benzol). Löslich in Natronlauge; flaschengrüne Farbreaktion mit Äthanol. Eisen(III)-chloridlösung.

$C_{11}H_9BrO_3$ (269.1) Ber. Br 29.74 Gef. Br 29.51

Oxim: Nadeln vom Schmp. 204° (aus Äthanol).

$C_{11}H_{10}BrNO_3$ (284.1) Ber. Br 28.17 Gef. Br 28.05

5-Brom-6-hydroxy-7-acetyl-3-methyl-cumaron (VIa) und -cumarilsäure (IVa) aus 3-Chlor-6-brom-7-hydroxy-4-methyl-cumarin

1. *3-Chlor-6-brom-7-acetoxy-4-methyl-cumarin (VIIa)*, bereitet durch Acetylierung des entspr. Hydroxycumarins nach der Acetanhydrid/Pyridin-Methode, kristallisierte aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 200°.

2. *3-Chlor-6-brom-7-hydroxy-8-acetyl-4-methyl-cumarin (Va)*: 1 Mol *VIIa* wurde mit 3.3 Mol Aluminiumchlorid innig vermischt und 1½ Stdn. auf 155° erhitzt. Das auf übliche

²⁾ Einige der Versuche wurden im Department of Chemistry, M. R. Science Institute, Gujarat College, Ahmedabad-6 (Indien), ausgeführt.

Weise isolierte Produkt kristallisierte aus Eisessig in grünlichen Nadeln vom Schmp. 252°. Löslich in Alkali mit gelber Farbe (nicht fluoreszierend); rötlich-braune Farbreaktion mit Äthanol. Eisen(III)-chloridlösung.

$C_{12}H_8BrClO_4$ (331.6) Ber. Gesamthalogen 34.85 Gef. Gesamthalogen 34.62

3. *Hydrolyse des Acetylcumarins Va*: 2 g Va erhitzte man mit 50 ccm 10-proz. Natriumcarbonatlösung 3 Stdn. auf dem Wasserbad. Die beim Abkühlen der Lösung ausgeschiedene

Übersicht über die hergestellten Bromcumarone bzw. Bromcumarine
(Die gerade gestellten Analysendaten beziehen sich auf Br, die schrägen auf Gesamthalogen)

Lfd. Nr.	Verbindung	Kristallform (Lösungsmittel)	Schmp. °C	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen- daten
1.	5-Brom-6-propionyloxy-3-methyl-cumarilsäure (IIIb)	Kurze braune Nadeln (Äthanol)	207 - 208	$C_{13}H_{11}BrO_5$ (327.1)	Ber. 24.47 Gef. 24.14
2.	5-Brom-6-hydroxy-7-propionyl-3-methyl-cumarilsäure (IVb)	Gelbe glänzende Nadeln (Eisessig)	273 - 274	$C_{13}H_{11}BrO_5$ (327.1)	Ber. 24.47 Gef. 24.24
3.	5-Brom-6-hydroxy-7-propionyl-3-methyl-cumaron (VIb)	Gelbe Nadeln (Benzol)	104 - 105	$C_{12}H_{11}BrO_3$ (283.1)	Ber. 28.27 Gef. 28.20
4.	3-Chlor-6-brom-7-propionyloxy-4-methyl-cumarin (VIIb)	Farblose Nadeln (Eisessig)	136	$C_{13}H_{10}BrClO_4$ (345.6)	Ber. 33.44 Gef. 33.62
5.	3-Chlor-6-brom-7-hydroxy-8-propionyl-4-methyl-cumarin (Vb)	Strohfarbene Nadeln (Eisessig)	190	$C_{13}H_{10}BrClO_4$ (345.6)	Ber. 33.44 Gef. 33.68
6.	5-Brom-6-butyryloxy-3-methyl-cumarilsäure (IIIc)	farblose Nadeln (Eisessig)	261 (Zers.)	$C_{14}H_{13}BrO_5$ (341.1)	Ber. 23.46 Gef. 23.21
7.	5-Brom-6-hydroxy-7-butyryl-3-methyl-cumarilsäure (IVc)	Gelbliche Nadeln (Eisessig)	268 (Zers.)	$C_{14}H_{13}BrO_5$ (341.1)	Ber. 23.46 Gef. 23.38
8.	5-Brom-6-hydroxy-7-butyryl-3-methyl-cumaron (VIC)	Kurze gelbe Nadeln (Eisessig)	103	$C_{13}H_{13}BrO_3$ (297.1)	Ber. 26.94 Gef. 25.73
9.	Oxim von VIc	farblose Nadeln (Äthanol)	196 (Zers.)	$C_{13}H_{14}BrNO_3$ (312.2)	Ber. 25.64 Gef. 25.51
10.	3-Chlor-6-brom-7-butyryloxy-4-methyl-cumarin (VIIc)	Farblose Nadeln (Eisessig)	138	$C_{14}H_{12}BrClO_4$ (359.6)	Ber. 32.13 Gef. 32.41
11.	3-Chlor-6-brom-7-hydroxy-8-butyryl-4-methyl-cumarin (Vc)	Grünliche Nadeln (Eisessig)	171 - 172	$C_{14}H_{12}BrClO_4$ (359.6)	Ber. 32.13 Gef. 32.71
12.	5-Brom-6-benzoyloxy-3-methyl-cumarilsäure (IIId)	Rosafarbene Nadeln (Eisessig)	118	$C_{17}H_{11}BrO_5$ (375.2)	Ber. 21.33 Gef. 21.20
13.	5-Brom-6-hydroxy-7-benzoyl-3-methyl-cumarilsäure (IVd)	Gelbe Nadeln (Eisessig)	267 (Zers.)	$C_{17}H_{11}BrO_5$ (375.2)	Ber. 21.33 Gef. 21.30
14.	5-Brom-6-hydroxy-7-benzoyl-3-methyl-cumaron (VID)	Gelbe Nadeln (Äthanol)	107	$C_{16}H_{11}BrO_3$ (331.2)	Ber. 24.18 Gef. 24.04

Substanz wurde abfiltriert und bildete, aus Äthanol umkristallisiert, Nadeln vom Schmp. 113°; sie schmolzen im Gemisch mit dem durch Decarboxylierung des Fries-Umlagerungsproduktes gewonnenen *Cumaron* (VIa) ohne Depression.

Die beim Ansäuern des alkalischen Filtrats ausfallende Säure wurde abfiltriert und aus verd. Essigsäure umkristallisiert: Gelbe glänzende Nadeln vom Schmp. 251° (Zers.); der Misch-Schmp. mit dem Produkt der Friesschen Verschiebung (IVa) war ohne Depression.

Führte man diese Hydrolyse mit Natronlauge anstelle von Natriumcarbonatlösung aus, so erhielt man nur die mit dem Fries-Produkt identische Säure.

Die *Friessche Verschiebung* der 6-Propionyloxy- (IIIb), 6-Butyryloxy- (IIIc) und der 6-Benzoyloxy-5-brom-3-methyl-cumarilsäure (IIId) nahmen wir in ähnlicher Weise vor. Da die experimentellen Einzelheiten gleichartig sind, werden in der Tab. nur die Verbindungen wiedergegeben, um Wiederholungen zu vermeiden.

**B. Friessche Verschiebung der 5-Chlor-6-acyloxy-3-methyl-cumarilsäuren zu
5-Chlor-6-hydroxy-7-acyl-3-methyl-cumarilsäuren**

5-Chlor-6-hydroxy-3-methyl-cumarinsäure (IIe) bereitete man durch Erhitzen von 3,6-Dichlor-7-hydroxy-4-methyl-cumarin (Ie) mit 100 ccm 10-proz. Natronlauge, wie oben bei IIa beschrieben. IIe kristallisierte aus verd. Äthanol mit Schmp. 267° (Zers.).

$C_{10}H_7ClO_4$ (226.6) Ber. Cl 15.68 Gef. Cl 15.70

Acetoxyverbindung (IIIe): Farblose Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 233° (Zers.).

Propionyloxyverbindung (IIIf): Braune Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 201° (Zers.).

Butyryloxyverbindung (IIIf): Farblose Nadeln (aus Äthanol/Eisessig) vom Schmp. 178° (Zers.).

5-Chlor-6-hydroxy-7-acetyl-3-methyl-cumarilsäure (IVe), gewonnen durch Friessche Verschiebung aus 5-Chlor-6-acetoxy-3-methyl-cumarilsäure (IIe) wie oben, bildete aus Eisessig gelbliche Nadeln vom Schmp. 256° (Zers.).

$C_{12}H_9ClO_5$ (268.6) Ber. Cl 13.22 Gef. Cl 13.20

Äquiv.-Gew. (Silbersalzmethode) 265.5

Äthylester: Schmp. 148° (aus verd. Äthanol).

$C_{14}H_{13}ClO_5$ (296.6) Ber. Cl 11.97 Gef. Cl 11.69

5-Chlor-6-hydroxy-7-acetyl-3-methyl-cumaron (VIe): Durch Decarboxylierung der *Keto-cumarilsäure* IVe. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 123° (aus Äthanol). Grüne Farbreaktion mit Eisen(III)-chloridlösung.

$C_{11}H_9ClO_3$ (224.6) Ber. Cl 15.81 Gef. Cl 15.69

Acetyl derivat von VIe: Farblose Platten vom Schmp. 132–133° (aus Äthanol).

$C_{13}H_{11}ClO_4$ (266.6) Ber. Cl 13.32 Gef. Cl 13.05

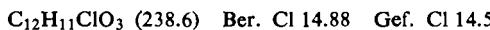
Benzoylderivat von VIe: Nadeln vom Schmp. 108° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{13}ClO_4$ (328.7) Ber. Cl 10.79 Gef. Cl 10.56

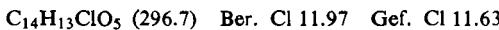
5-Chlor-6-hydroxy-7-propionyl-3-methyl-cumarilsäure (IVf): Durch Friessche Verschiebung aus 5-Chlor-6-propionyloxy-3-methyl-cumarilsäure (IIIf), wie oben beschrieben. Schmp. 276° (aus Eisessig).

$C_{13}H_{11}ClO_5$ (282.6) Ber. Cl 12.57 Gef. Cl 12.26

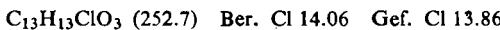
5-Chlor-6-hydroxy-7-propionyl-3-methyl-cumaron (VI f): Durch Decarboxylierung der *Keto-cumarilsäure IV f.* Schmp. 114° (aus Äthanol).



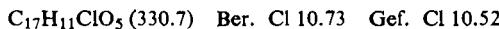
5-Chlor-6-hydroxy-7-butyryl-3-methyl-cumarilsäure (IV g): Durch Friessche Verschiebung aus *5-Chlor-6-butyryloxy-3-methyl-cumarilsäure (III g)*, wie oben beschrieben. Gelbe Nadeln vom Schmp. 255° (Zers.) (aus Eisessig).



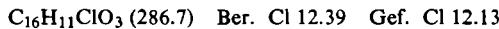
5-Chlor-6-hydroxy-7-butyryl-3-methyl-cumaron (VI g): Durch Decarboxylierung der *Keto-cumarilsäure IV g.* Schmp. 102° (aus Äthanol).



5-Chlor-6-hydroxy-7-benzoyl-3-methyl-cumarilsäure (IV h): Durch Friessche Verschiebung aus *5-Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-cumarilsäure (III h)*. Gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 247° (Zers.) (aus Eisessig).



5-Chlor-6-hydroxy-7-benzoyl-3-methyl-cumaron (VI h): Durch Decarboxylierung der *Keto-cumarilsäure IV h.* Lange gelbe Nadeln vom Schmp. 107° (aus Äthanol).



C. Friessche Verschiebung von 6-Acyloxy-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäuren zu 6-Hydroxy-7-acyl-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäuren

3-Chlor-7-hydroxy-4-methyl-6-äthyl-cumarin (II) erhielt man durch Pechmann-Kondensation von *4-Äthyl-resorcin* mit *α-Chlor-acetessigsäure-äthylester* in gelblichen Nadeln vom Schmp. 217° (aus Eisessig).

6-Hydroxy-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (III i): *II* lieferte, wie *Ia* mit 10-proz. Natronlauge hydrolysiert, *III i* vom Schmp. 215–216° (Zers.) (aus Äthanol).

Acetoxyverbindung (III i): Kleine farblose Nadeln vom Schmp. 179° (Zers.) (aus verd. Essigsäure).

Propionyloxyverbindung (III k): Schmp. 175° (Zers.) (aus Äthanol).

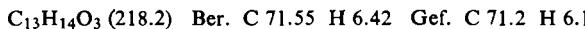
Butyryloxyverbindung (III l): Bräunliche Nadeln vom Schmp. 145° (Zers.) (aus Eisessig/Äthanol).

Benzoyloxyverbindung (III m): Farblose Nadeln vom Schmp. 188° (Zers.) (aus Eisessig).

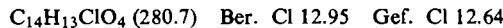
6-Hydroxy-7-acetyl-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (IV i): Durch Friessche Verschiebung aus *6-Acetoxy-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (III i)*. Gelbe Nadeln vom Schmp. 213° (Zers.) (aus Eisessig).



6-Hydroxy-7-acetyl-3-methyl-5-äthyl-cumaron (VI i): Durch Decarboxylierung der *Keto-cumarilsäure IV i.* Gelbe Nadeln vom Schmp. 69° (aus verd. Äthanol).



3-Chlor-7-hydroxy-8-acetyl-4-methyl-6-äthyl-cumarin (VI): Nadeln vom Schmp. 175° (aus Eisessig).



6-Hydroxy-7-propionyl-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (IV k): Durch Friessche Verschiebung aus *6-Propionyloxy-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (III k)*. Gelbe Nadeln vom Schmp. 243° (Zers.) (aus Eisessig).



6-Hydroxy-7-propionyl-3-methyl-5-äthyl-cumaron (VIk): Durch Decarboxylierung der *Keto-cumarilsäure IVk*. Gelbliches Pulver vom Schmp. 64--65°.

$C_{14}H_{16}O_3$ (232.3) Ber. C 72.41 H 6.94 Gef. C 72.10 H 6.5

6-Hydroxy-7-butyryl-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (VIl): Durch Friessche Verschiebung aus *6-Butyryloxy-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (III l)*. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 223° (Zers.) (aus Eisessig).

$C_{16}H_{18}O_5$ (290.3) Äquiv.-Gew. (Silbersalzmethode) 288.3

6-Hydroxy-7-butyryl-3-methyl-5-äthyl-cumaron (VIIl): Durch Decarboxylierung der *Keto-cumarilsäure IVl*. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 57° (aus Äthanol).

$C_{15}H_{18}O_3$ (246.3) Ber. C 73.28 H 7.32 Gef. C 73.00 H 7.10

6-Hydroxy-7-benzoyl-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (IVm): Durch Friessche Verschiebung aus *6-Benzoyloxy-3-methyl-5-äthyl-cumarilsäure (III m)*. Gelbe Nadeln vom Schmp. 246° (Zers.) (aus Eisessig).

$C_{19}H_{16}O_5$ (324.3) Äquiv.-Gew. (Silbersalzmethode) 322.4

6-Hydroxy-7-benzoyl-3-methyl-5-äthyl-cumaron (VIm): Durch Decarboxylierung der *Keto-cumarilsäure IVm*. Schmp. 60°.

$C_{18}H_{16}O_3$ (280.3) Ber. C 77.12 H 6.00 Gef. C 76.89 H 5.92

NARSINH MULJIBHAI SHAH und PARMANAND MAGANLAL SHAH

Synthese einiger Furano-chromone

Aus dem Department of Chemistry, St. Xavier's College, Ahmedabad-9, Indien

(Eingegangen am 13. Juli 1959)

Furano-chromone wurden durch Claisen-Kondensation von 7-Acetyl- und 7-Propionyl-6-hydroxy-3-methyl-cumaron sowie von 5-Chlor-6-hydroxy-7-acetyl-cumaron mit Essigester und anschließende Cyclisierung der Diketone synthetisiert.

Eine Durchsicht der Literatur zeigt, daß die Mehrzahl der Furano-cumarine oder -chromone aus geeigneten *o*-Hydroxy-acyl-cumarinen oder -chromonen hergestellt worden ist, da diese Ausgangsprodukte durch Friessche Verschiebung aus Acyloxy-cumarinen oder -chromonen leicht zugänglich sind. Eine Alternativmethode könnte ausgehen von *o*-Hydroxy-acyl-cumaronen und ihren Hydrierungsprodukten (Cumarinen) und den Pyronring durch eine Folgereaktion aufbauen. Die hierfür benötigten *o*-Hydroxy-acyl-cumarone sind neuerdings bequem erhältlich aus verschiedenen Acyloxy-3-methyl-cumarilsäuren¹⁾ sowie deren 5-substituierten Abkömmlingen²⁾ durch Friessche Verschiebung und anschließende Decarboxylierung der Umlagerungsprodukte. Die vorliegende Untersuchung hatte zum Ziel, Synthesemöglichkeiten für

¹⁾ N. M. SHAH und P. M. SHAH, Chem. Ber. **92**, 2933 [1959].

²⁾ N. M. SHAH und P. M. SHAH, Chem. Ber. **93**, 18 [1960], vorstehend.