

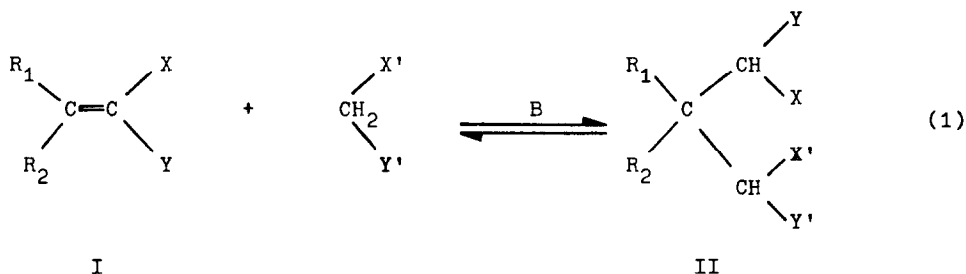
DARSTELLUNG VON 5-OXO-3,4,5,6,7,8-HEXAHYDROCUMARINEN  
(Zur Kenntnis organischer Lewissäuren, 23. Mitteilung\*)

P. Margaretha

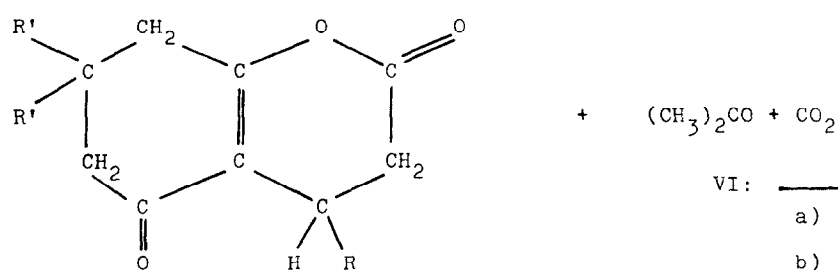
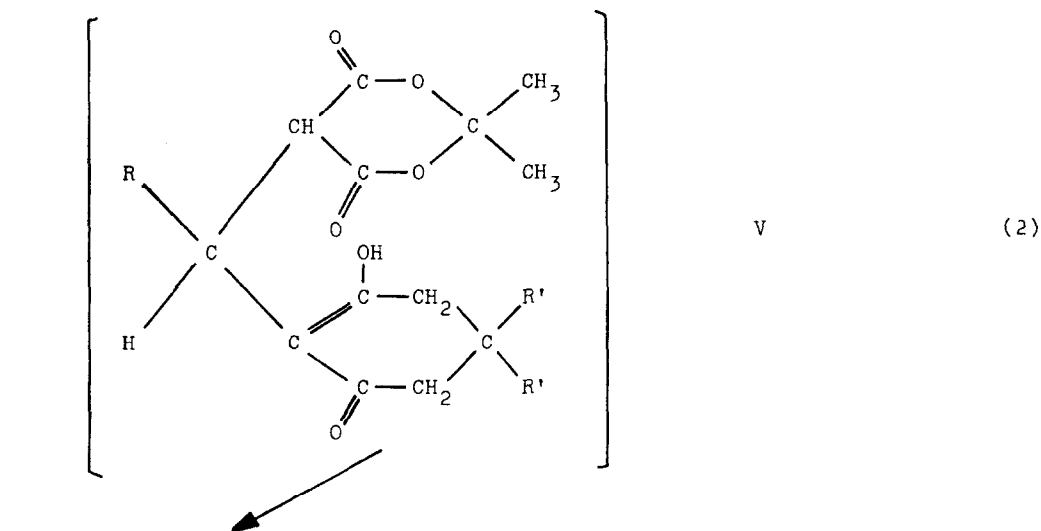
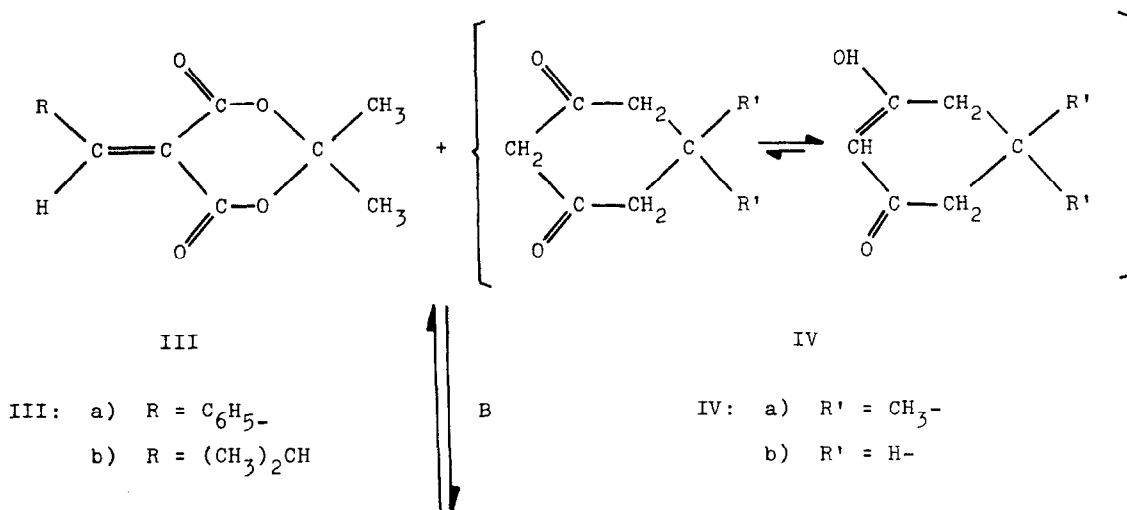
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie  
Mülheim/Ruhr

(Received in Germany 21 February 1970; received in UK for publication 12 March 1970)

Verbindungen des Typs I, worin X und (oder) Y elektronenanziehende Reste darstellen, reagieren mit Verbindungen, die eine aktive Methylengruppe enthalten, in Anwesenheit eines basischen Katalysators zu Michael-Additionsprodukten des Typs II (1).



Bei der Umsetzung von Alkyliden- und Arylidenmethylmalonsäuren <sup>1</sup> III mit 1,3-Cyclohexandionen IV erhält man hingegen nicht das erwartete Michael-Additionsprodukt V, da dieses durch intramolekulare Umesterung des Acylalringes <sup>2</sup> zu einer Verbindung des Typs VI weiterreagiert (2).



VI

VI:

R	R'
a) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
b) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CH <sub>3</sub>
c) C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
d) (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	H

Versuche, VI mit Chloranil zu dehydrieren, blieben, ebenso wie die Umsetzung von VI mit Diazoalkanen, bis jetzt erfolglos. Die physikalischen Daten der so erhaltenen 5-Oxo-3,4,5,6,7,8-Hexahydrocumarine VI sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

	VI a	VI b	VI c	VI d
R'	CH <sub>3</sub>		H	
R	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH
Ausbeute (% d.Th.)	75	82	66	75
Fp. (Kp) (°C)	107-108	63 - 66 (140 0,05mm)	74 - 75	(70 0,05mm)
Elementaranalyse				
gef. C H	75,03 6,84	70,70 8,45	74,50 5,60	69,12 7,95
ber. C H	75,55 6,66	71,19 8,47	74,38 5,78	69,23 7,69
Molgewicht (Massenspektrum)	270	236	242	208
NMR-Spektren (CDCl <sub>3</sub> ) [ppm]	7,27 (5) (m) 4,34 (1) (t) 2,94 (2) (d) 2,55 (2) (s)	2,95 (1) (m) 2,73 (2) (d) 2,48 (2) (s) 2,35 (2) (s)	7,25 (5) (m) 4,35 (1) (t) 2,95 (2) (d) 2,69 (2) (t)	2,97-2,35 (7) 2,20 (2) (m) 1,80 (1) (m) 0,95 (3) (d)
(Intensität)	2,32 (2) (s)	1,25 (6) (s)	2,48 (2) (t)	0,85 (3) (d)
(Aufspaltung)	1,17 (3) (s) 1,11 (3) (s)	0,96 (3) (d) 0,85 (3) (d)	2,20 (2) (m)	
IR-Spektrum ν <sub>C=O</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	1778+1768 1658	1795+1788 1670+1648	1786 1673+1650	1800+1794 1675+1650
Lösungsmittel	KBr	KBr	KBr	CCl <sub>4</sub>
UV-Spektrum (CH <sub>3</sub> OH) λ <sub>max</sub> [nm] ε	253 9500	255 9400	252 10400	302 252 290 10500

In den IR-Spektren erscheinen die Absorptionsbanden der Carbonylschwingungen jeweils aufgespalten; inwieweit hierfür als Ursache eine Schwingungskopplung zwischen Keton- und Lactoncarbonylgruppe angenommen werden kann, wird zur Zeit noch untersucht.

Ein ähnlich auffallender  $n \rightarrow \pi^*$  Übergang wie für VI d konnte auch an einer anderen Stelle beobachtet werden <sup>3</sup>; sein Vorhandensein kann auf eine starke sterische Wechselwirkung zwischen der Isopropylgruppe in 4-Stellung mit der Carbonylgruppe zurückgeführt werden. In VI b hingegen verhindern die Methylgruppen in 7-Stellung eine ähnlich starke Wechselwirkung, und daher ist der  $n \rightarrow \pi^*$ Übergang hier nicht zu beobachten.

#### Experimenteller Teil

Darstellung von VI: Je 0,01 Mol III und IV wurden mit 0,05 ml Piperidin in 50 ml Benzol 3 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, mit 5 % NaOH und mit Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden VIa und VIc aus Benzol/Petroläther umkristallisiert, VIb und VI d im Kugelrohr destilliert.

#### Literatur:

- \*) 22.Mitteilung: P. Margaretha und O.E. Polansky, Mh. Chem. 101, im Druck
- 1) P. Schuster, O.E. Polansky und F. Wessely: Mh. Chem. 95, 53 (1964)
- 2) P. Margaretha, Mh. Chem. (1970) im Druck
- 3) P. Margaretha, P. Schuster und O.E. Polansky, Mh. Chem. 93, 601 (1968)

Während der Fertigstellung des Manuskripts erschien eine Arbeit von B. Monroe in J. Heteroc. Chem. 6, 917 (1969). Er erhielt ähnliche Verbindungen VI aus dem Natriumsalz des Dimedons und  $\alpha, \beta$  ungesättigten Säurechloriden.