

## SUBSTITUIERTE NAPHTHALINE ALS DIENE BEI DER DIELS-ALDER-REAKTION UNTER HOCHDRUCK—II MITTEILUNG ÜBER HOCHDRUCKVERSUCHE\*

H. PLIENINGER, D. WILD, und J. WESTPHAL

Aus dem organisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Received in Germany 2 June 1969; Received in the UK for publication 23 June 1969)

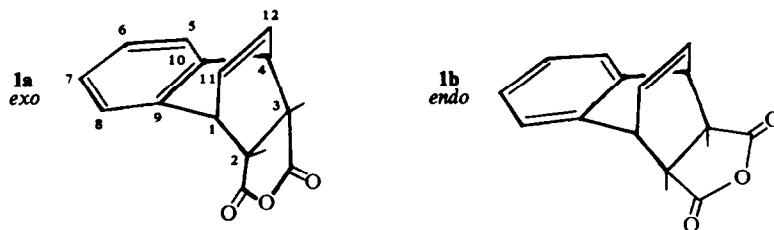
**Zusammenfassung**—Es wird über Dienadditionen von Maleinsäureanhydrid an Naphthalinderivate bei 8–10000 Atm. berichtet. Einige Additionen lassen sich nur unter diesem Druck ausführen, andere verlaufen unter Druck mit sehr viel besserer Ausbeute als drucklos. Substituenten in 1- oder 1,4-Stellung dirigieren die Addition in den nicht substituierten Ring. Alkylsubstituenten in 2- oder 2, 3-Stellung veranlassen Maleinsäureanhydrid zur Addition am substituierten Ring. Durch Jodlactontitration wird der Gehalt an *endo*-Isomeren bestimmt.

**Abstract**—In diene-additions of maleic-anhydride with naphthalene derivatives at 8–10000 atm, some derivatives react only under pressure, others react with pressure much better than without. Substituents in 1- or 1,4- positions direct the addition to the unsubstituted ring. Alkyl substituents in 2- or 2,3- positions direct the addition to the substituted ring. The proportion of *endo*-isomer was determined by jodlactone-titration.

BISHER kennt man, abgesehen von der primär unter 1,2-Cycloaddition verlaufenden photochemischen Reaktionen des Benzols mit Maleinsäureanhydrid,<sup>2,3</sup> nur die Reaktionen des Hydrochinons<sup>4,5</sup> bzw. 2,5-Dimethylhydrochinons<sup>6</sup> mit Maleinsäureanhydrid und die Reaktionen des Durols mit den sehr reaktiven Dienophilen Dicyanacetylen<sup>7</sup> bzw. Hexafluorbutin-2.<sup>8</sup>

Etwas leichter erfolgt die Addition an Naphthalinderivate: Naphtalin und Maleinsäureanhydrid wurden in Ausbeuten bis zu 5% von Kloetzel und Herzog,<sup>9</sup> Takeda und Mitarbeitern<sup>10</sup> und Schenck und Mitarbeitern<sup>11</sup> umgesetzt.

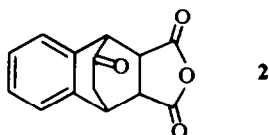
Den beiden erhaltenen Stereoisomeren **1a** und **1b** wurde die *exo*- bzw. *endo*-Konfiguration zugeordnet.<sup>†</sup><sup>10,11</sup>



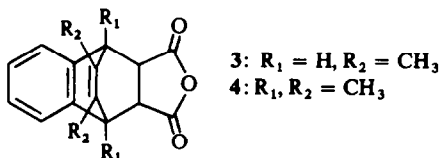
\* 1. Mitteilung<sup>1</sup>

† Die früher als Bicyclooctan-Derivate formulierten Verbindungen werden heute nach dem Ringindex Nr. 3621 als 1,4-Äthano- bzw. 1,4-Ätheno-naphthalin-Derivate bezeichnet. Der Einfachheit halber bleiben wir im theoretischen Teil bei der von Takeda benützten Bezeichnung als *exo*- und *endo*-Isomere bzw. als *exo*-, *endo*-Gemische. Danach bedeutet *exo* die Stellung der Substituenten in 2- und 3-Stellung trans zur Äthano-Brücke. Die *endo*-Isomeren sind Verbindungen, in denen die Substituenten in 2- und 3-Stellung cis zur Äthano-Brücke stehen.

Ferner erhielten Takeda *et al.* aus  $\beta$ -Naphthol und Maleinsäureanhydrid die beiden *exo,endo*-Isomeren  $2^{12-14}$ , deren sterische Zuordnung gesichert wurde.<sup>15</sup>



Kloetzel *et al.*<sup>9,16</sup> beschrieben die Reaktion zahlreicher Alkyl-naphthaline mit Maleinsäureanhydrid und bewiesen die Strukturen der Produkte 3 bzw. 4 durch Abbau.



Dagegen blieb ungeklärt, ob auch die anderen dargestellten Alkyl-naphthalin-Maleinsäureanhydrid-Addukte zum selben Strukturtyp gehören, bei dem der substituierte Ring die Dienfunktion übernommen hat.

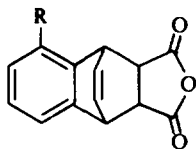
Eine wesentliche Erweiterung der Diels-Alder-Reaktion tritt bei Anwendung von hohem Druck ein. Gemäss der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und RG-Konstanten kann man bei Reaktionen mit negativem Reaktionsvolumen  $\Delta V$  bzw. negativem Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger$  die Gleichgewichtskonzentration des Produktes bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen.<sup>17</sup> Solche Reaktionen sind z.B. Cycloadditionen und Polymerisationen. So lässt sich bei 10 000 Atm. und 100° die Ausbeute an 1a + 1b auf 78% steigern; unter den gleichen Bedingungen entsteht aus 1-Nitronaphthalin und Maleinsäureanhydrid zu 39% das Nitroanhydrid 5.<sup>1</sup> Die Ausbeute an 5 kann durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 75–80% gesteigert werden. Die seinerzeit aus 5 dargestellte Dicarbonsäure vom Schmp. 185–187° ist nach der Analyse ebenfalls das Anhydrid. Die Dicarbonsäure bildet anscheinend beim Trocknen i. Vak. das Anhydrid zurück. Bei der Bildung von 5 übernimmt—im Gegensatz zu den Verhältnissen bei 3 und 4—der unsubstituierte Ring des Naphthalins die Funktion des Diens.

Wir haben jetzt eine grössere Anzahl von Naphthalinderivaten unter Hochdruckbedingungen mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt. In den meisten Fällen kristallisierte ein Stereoisomeres (a) direkt aus. Nur in einem Fall (10) konnten wir das zweite Stereoisomere ebenfalls isolieren (10b).

Die Auswertung der NMR-Spektren erlaubte die Bestimmung der Anzahl der aromatischen, olefinischen und Brückenkopf-Protonen und dadurch eine eindeutige Zuordnung zum Strukturtyp 3, 4 oder 5. Die Jodlactontitration<sup>18</sup> ergab den Prozentgehalt an *endo*-Isomeren. Das NMR-Spektrum zeigt (vgl. die Tabelle), dass die angulären Protonen der *endo/exo*-Isomerengemische in zwei deutlich getrennten Multipletts gegen 6.6 bis 6.7 $\tau$  und 6.7 bis 6.8 $\tau$  auftreten. Die reinen *endo*-Isomeren zeigen ein Multiplett bei 6.7 bis 6.8  $\tau$ . (Ausnahme 5 wegen Nitrogruppe).

Die niedrigeren  $\tau$ -Werte kann man offenbar den angulären Protonen der *exo*-Verbindungen zuordnen. Dadurch wird es möglich, die Konfiguration auch der Verbindungen zu bestimmen, die wegen zu geringer Löslichkeit oder Materialmangel nicht titriert werden konnten.

**Naphthaline mit Substituenten in 1-, 1,4- und 1,2-Stellung.** Wir setzten 1-Methylnaphthalin, 1-Methoxynaphthalin, 1-Bromnaphthalin und 1-Naphthoesäuremethylester in Ätherlösung mit Maleinsäureanhydrid unter unseren Bedingungen um und erhielten die Anhydride 6 (31% *endo*-Isomeres), 7a, b (12% an Isomerengemisch), 8a, b (15% an Isomerengemisch) und 9 (65% an *endo*-Isomerem).



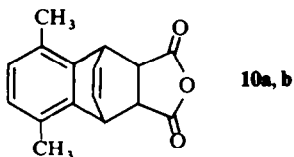
	R
5	NO <sub>2</sub>
6	CH <sub>3</sub>
7a, b	OCH <sub>3</sub>
8a, b	Br
9	COOCH <sub>3</sub>

Aus den Isomerengemischen **7a, b** und **8a, b** wurden nur die in Essigester schwerer löslichen Isomeren **7a** (*endo*-Isomeres) und **8a** (*endo*-Isomeres) rein isoliert.

Der Beweis, dass die in der Mutterlauge verbliebenen Verbindungen **7b** und **8b** tatsächlich Stereoisomere und nicht Strukturisomere von **7a** und **8a** sind, wird durch die Ähnlichkeit der NMR-Spektren der Gemische **7a, b** und **8a, b** mit denen der reinen Isomeren **7a** und **8a** erbracht. In den Gemischen tritt in beiden Fällen nur ein zusätzliches Multiplett im Bereich der angulären Protonen auf.

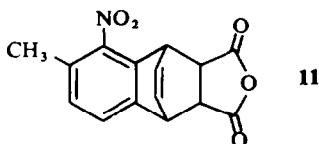
Vergleichsversuche bei Normaldruck und 150° ergaben kein **7** und **8**, **9** nur mit 0,1% Ausbeute.

Aus 1,4-Dimethylnaphthalin hatte Kloetzel<sup>9</sup> in 12% Ausbeute ein strukturell nicht aufgeklärtes Anhydrid von Schmp. 140–141° erhalten. Wir fanden unter unseren Bedingungen in einer Ausbeute von 23% ein Gemisch der *exo*, *endo*-Isomeren der Struktur **10a, b**. Das schwerer lösliche Isomere **10a** kristallisierte schon während der Reaktion aus der Ätherlösung aus und schmilzt nach Umkristallisieren bei 160° unter Zersetzung. Nach dem NMR-Spektrum handelt es sich um das *exo*-Isomere. Das Filtrat von **10a** enthält das in geringerer Menge entstandene *endo*-Isomere, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester rein mit dem Schmp. 173–174° (Zers.) erhalten wurde.



Die von Kloetzel beschriebenen Kristalle sind möglicherweise ein Mischkristall aus **10a** und **10b**; wir erhielten beim Eintrocknen einer Essigesterlösung gleicher Mengen **10a** und **10b** Kristalle vom Schmp. 134–136°. Mischkristalle mit scharfem Schmp bildet auch **1a** mit **1b**.<sup>1, 11</sup>

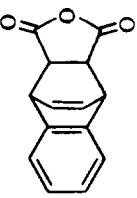
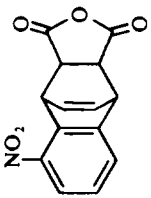
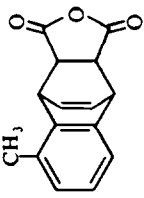
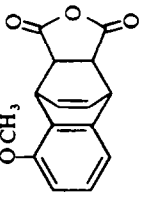
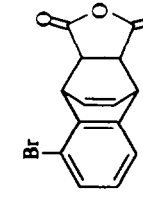
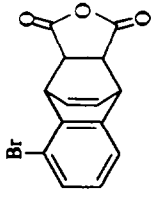
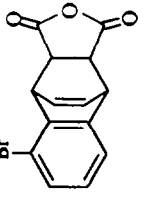
1-Nitro-2-methylnaphthalin reagiert mit Maleinsäureanhydrid unter unseren Bedingungen mit 3·3% Ausbeute zum Anhydrid **11**.

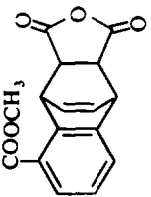
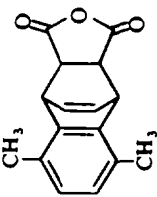
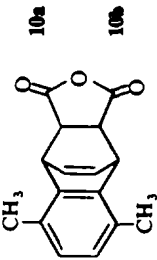
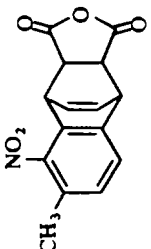
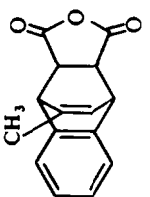
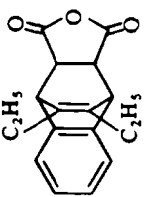


Abweichend von den bisher beschriebenen mono-substituierten Anhydriden **5**, **6**, **7**, **8** und **9**, bei denen die Brückenkopfprotonen um etwa 0,5  $\tau$  auseinanderliegen, tritt bei **11** nur ein NMR-Signal für die beiden Brückenkopfprotonen auf. Ein Grund dafür könnte die Erschwerung der planaren Einstellung der Nitrogruppe infolge sterischer Hinderung durch die Methylgruppe sein. Danach wären die Nitrogruppen in **5** und in **11** in ihrem Einfluss auf ihre Umgebung nicht vergleichbar.

**Naphthaline mit Substituenten in 2- und 2,3-Stellung.** Wir untersuchten auch die Reaktionen einiger 2- und 2,3-substituierter Naphthaline. Aus 2-Methylnaphthalin

NMR-SPEKTREN\* UND JODLACTON-TITRATION

Substanz	H <sub>arom.</sub>	H <sub>oier.</sub>	H <sub>Brückenkopf</sub>	H <sub>angulär</sub>	Andere	Todlacton Titration % endo
 <b>1a, b</b>	2,79 (4H)	3,30 (2H)	5,48 (2H)	6,58 bzw. 6,72 (zus. 2H)	—	50,5
 <b>5a</b>	2,20; 2,60 (2H) (1H)	3,24 (2H)	4,54; 5,22 (2H)	6,35 (2H) niedrigwegen NO <sub>2</sub> -Gruppe	—	99,7
 <b>6</b>	2,96 (3H)	3,33 (2H)	5,20; 5,45 (2H)	6,76 (2H)	CH <sub>3</sub> arom. 7,56 (s) (3H)	99,9
 <b>7a, b</b>	3,0 (3H)	3,39 (2H)	4,98; 5,50 (2H)	6,61 bzw. 6,79 (zus. 2H)	OCH <sub>3</sub> 6,16 (s) bzw. 6,20 (s) (zus. 3H)	74,5
 <b>7a</b>	3,0 (3H)	3,39 (2H)	4,97; 5,50 (2H)	6,78 (2H)	OCH <sub>3</sub> 6,18 (s) (3H)	100
 <b>8a, b</b>	2,80 (3H)	3,30 (2H)	5,00; 5,46 (2H)	6,57 bzw. 6,70 (zus. 2H)	—	44,9
 <b>8a</b>	2,80 (3H)	3,34 (2H)	5,00; 5,44 (2H)	6,71 (2H)	—	Kein Material

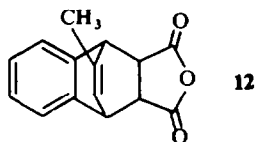
	<b>9</b>	2,24; 2,55; 2,80 (1H) (1H) (1H)	3,34 (2H)	4,20; 5,43 (2H)	6,70 (2H)	OCH <sub>3</sub> 6,04 (s) (3H)	99,3
	<b>10a</b>	3,11 (s) (2H)	3,35 (2H)	5,30 (2H)	6,67 (2H)	CH <sub>3</sub> arom. 7,70 (s) (6H)	} zu schlecht† löslich
	<b>10b</b>	3,10 (s) (2H)	3,33 (2H)	5,23 (2H)	6,81 (2H)	CH <sub>3</sub> arom. 7,62 (s) (6H)	
	<b>11*</b>	2,46; 2,76 (2H)	3,27 (2H)	5,32 (2H)	6,40 (2H)	CH <sub>3</sub> arom. 7,64 (s) (3H)	Kein Material
	<b>12</b>	2,73 (4H)	3,77 (1H)	5,61 (2H)	6,70 (2H)	CH <sub>3</sub> 8,09 (d) (3H)	99,3
	<b>13</b>	2,81 (4H)	—	5,70 (2H)	6,75 (2H)	CH <sub>2</sub> 7,85; CH <sub>3</sub> 9,09 (t) (4H) (3H)	

\* Die chemische Verschiebung ist in  $\tau$ -Werten angegeben. Wenn besondere Angaben fehlen, sind die Spektren an einem 60 MHz-Gerät in CDCl<sub>3</sub> gemessen und die Signale Multiplets.

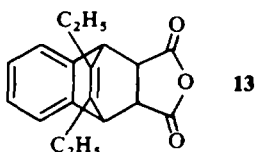
† An einem 100 MHz-Gerät in Aceton-d<sub>6</sub> gemessen.

‡ An einem 100 MHz-Gerät in CDCl<sub>3</sub> gemessen.

erhielten wir ein Anhydrid mit dem Schmp. 137°, offenbar das gleiche wie Kloetzel,<sup>9</sup> dem nach dem NMR-Spektrum eindeutig die Struktur 12 zuzuschreiben ist.



Die Dien-Reaktion mit 2,3-Diäthyl-naphthalin zu 13 läuft schon bei Normaldruck<sup>9</sup> mit 41% Ausbeute ab; die Anwendung von Hochdruck steigert die Ausbeute auf 61%. Der von uns gemessene Schmelzpunkt von 189° liegt höher als der früher angegebene<sup>9</sup> (177·5–178°). Versuche mit DuroI, 2-Methoxynaphthalin und 2,3-Di-



methoxynaphthalin und Maleinsäureanhydrid sowie Versuche mit Naphthalin und Dimethylmaleinsäureanhydrid ergaben bisher keine isolierbaren Produkte.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

**5-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1r-4c-ätheno-naphthalin-dicarbonsäure-2,3-anhydrid 6.** Eine Lösung von 15 g (105 mMol) 1-Methylnaphthalin und 15 g (153 mMol) MSA\* in 35 ml abs. Äther wurde 2·5 Tage bei 100° und 8500 Atm. umgesetzt. Danach waren 7·8 g farblos auskristallisiert, Schmp. 161–165° (Ausb. 31%), nach Umkristallisieren aus Essigester Schmp. 164–165°. (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (240·2). Ber: C, 74·98; H, 5·04. Gef: C, 74·96; H, 5·04%).

**5-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-1r-4c-ätheno-naphthalin-dicarbonsäure-2,3-anhydrid 7a, 7b.** 11 g (69·5 mMol) 1-Methoxynaphthalin und 18 g (184 mMol) MSA wurden in 40 ml abs. Äther in der Wärme gelöst und bei 100° und 9000 Atm. 1·5 Tage reagieren lassen. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde bei 80–90°/0·5 Torr das überschüssige MSA abdestilliert. Man erhielt 10 g eines teilweise kristallinen Rückstands. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen: 2·2 g (12·3%) fast farblose Kristalle, Schmp. 140–155° (Gelbfärbung, Zers.); zweimaliges Umkristallisieren aus Essigester ergab 0·5 g des reinen endo-Isomeren Schmp. 173–174° (Gelbfg., Zers.). (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (256·3). Ber: C, 70·31; H, 4·72; OCH<sub>3</sub>, 12·11. Gef: C, 70·58; H, 4·94; OCH<sub>3</sub>, 12·13%).

Die Mutterlauge des 2. Kristallisats ergab beim Eindampfen i. Vak. farblose Kristalle (0·53 g) des Isomerenmischens 7a, b, Schmp. 135 bis 155°. (C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (256·3). Ber: C, 70·31; H, 4·72; OCH<sub>3</sub>, 12·11. Gef: C, 70·06; H, 4·80; OCH<sub>3</sub>, 12·19%).

**5-Brom-1,2,3,4-tetrahydro-1r-4c-ätheno-naphthalin-dicarbonsäure-2,3-anhydrid 8a, 8b.** Eine Lösung von 10 g (48·3 mMol) 1-Bromnaphthalin und 10 g (102 mMol) MSA in 40 ml abs. Äther wurde 1·5 Tage bei 9800 Atm. und 100° umgesetzt. Nach Abdampfen des Äthers und Abdestillieren des überschüssigen MSA bei 80°/0·4 Torr erhielt man 9·5 g eines teilweise kristallinen Rückstands. Durch Zugabe von wenig Äther, Kühlen, Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Äther wurden 2·2 g farblose Kristalle isoliert, Schmp. 125–150°; Ausbeute 14·9%. Dreimaliges Umkristallisieren aus Essigester ergab 104 mg des reinen endo-Isomeren, Schmp. 165°. (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>3</sub> (305·1). Ber: C, 55·11; H, 2·97; Br, 26·19. Gef: C, 55·37; H, 3·10; Br, 26·24%).

Aus den Mutterlauen wurden Kristalle vom Schmp. 142–157° isoliert und als 8a, b NMR-spektroskopisch untersucht.

**5-Methoxycarbonyl-1,2,3,4-tetrahydro-1r-4c-ätheno-naphthalin-dicarbonsäure-2,3-anhydrid 9.** Eine

\* MSA = Maleinsäureanhydrid. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Lösung von 12 g (64.5 mMol) 1-Naphthoesäuremethylester und 12 g (122 mMol) MSA in 40 ml abs. Äther reagierte bei 100° und 8000 Atm. 2.5 Tage lang. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen: 11.9 g Rohprodukt (Ausbeute: 65%), Schmp. 168–174°. Nach einmaligen Umkristallisieren aus Essigester Schmp. 176° (Zers.). ( $C_{16}H_{12}O_3$  (284.3). Ber: C, 67.60; H, 4.25; OCH<sub>3</sub>, 1090. Gef: C, 67.78; H, 4.35; OCH<sub>3</sub>, 1097%).

Umsetzung bei Normaldruck. 2 g 1-Naphthoesäuremethylester und 5 g MSA wurden 15 Std. auf 150° erhitzt. Überschüssiges MSA wurde bei 100°/15 Torr grösstenteils abdestilliert; der teilweise kristalline Rückstand wurde mit 15 ml Wasser bei 20° 40 Min. gerührt und alles zusammen durch ein feuchtes Filter filtriert. Das auf dem Filter gebliebene Öl wurde mit Aceton gelöst, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdampfen des Acetons i. Vak. erhielt man 1.76 g Flüssigkeit, aus der sich beim Kühlen Kristalle abschieden: 34 mg (0.12%), Schmp. 168–173°, nach Waschen mit Äther Schmp. 177–179°, Mischschmelzpunkt mit 9: 177–179°.

5,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1r-4c-ätheno-naphthalin-dicarbonsäure-2,3-anhydrid 10a, 10b. Eine Lösung von 9 g (57.7 mMol) 1,4-Dimethylnaphthalin<sup>9</sup> und 9 g (92 mMol) MSA in 35 ml abs. Äther wurde 1.5 Tage bei 100° und 8500 Atm. umgesetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgetrennt: 2.8 g = 19% Rohausbeute, Schmp. 130 bis 140°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester Schmp. 160° (Zers.). ( $C_{16}H_{14}O_3$  (254.3). Ber: C, 75.58; H, 5.55. Gef: C, 75.64; H, 5.66%).

Das Filtrat wurde vom Äther befreit, und das nicht umgesetzte MSA und 1,4-Dimethylnaphthalin bei 15 Torr und 100° abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte beim Reiben mit wenig Äther. Nach zweimaligem Umkristallisieren mit Essigester wurden 569 mg 10b (4%) erhalten, Schmp. 145–160°; nach 4 maligem Umkristallisieren hatte das Produkt den Schmp. 173–174° (Zers.). ( $C_{16}H_{14}O_3$  (254.3). Ber: C, 75.58; H, 5.55. Gef: C, 75.60; H, 5.51%).

5-Nitro-6-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1r-4c-ätheno-naphthalin-dicarbonsäure-2,3-anhydrid 11. Eine Lösung von 6 g (32 mMol) 1-Nitro-2-methylnaphthalin und 6 g (61 mMol) MSA in 45 ml abs. Äther reagierte bei 100° und 8000 Atm. 5 Tage lang. Die kalte Reaktionslösung wurde zuerst vom Äther, dann bei 100° und 15 Torr vom MSA-Überschuss befreit; man erhielt 6.3 g gelbbraune Kristalle. Durch Behandeln mit 20 ml Äther wurde überschüssiges 1-Nitro-2-methylnaphthalin entfernt, zurück blieben 299 mg (3.3%) helle Kristalle, Schmp. 170–178°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester Schmp. 177–178°. ( $C_{15}H_{11}NO_3$  (285.3). Ber: C, 63.16; H, 3.89; N, 4.91. Gef: C, 63.03; H, 4.04; N, 5.01%).

9-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1r-4c-ätheno-naphthalin-dicarbonsäure-2,3-anhydrid 12. Eine Lösung von 7 g (49 mMol) 2-Methylnaphthalin und 7 g (71 mMol) MSA in 45 ml abs. Äther wurde 1.5 Tage bei 100° und 9300 Atm. umgesetzt. Nach Abziehen der Hauptmenge Äther i. V. kristallisierten aus der flüssigen Mischung im Laufe eines Tages grobe, prismenförmige Kristalle, die abgesaugt und mit sehr wenig Äther gewaschen wurden (2.08 g, Schmp. 80–115°); anhaftendes MSA wurde bei 0.05 Torr und 80–90° absublimiert: 1.39 g Schmp. 132–140° (Ausbeute 11.8%) nach zweimaligen Umkristallisieren aus Essigester Schmp. 137–137.5°. (Die wirkliche Ausbeute dürfte wesentlich grösser sein, da beim Öffnen des Autoklaven Reaktionsgemisch verloren ging.) ( $C_{15}H_{12}O_3$  (240.2). Ber: C, 74.98; H, 5.04. Gef: C, 75.15; H, 5.15%).

9,10-Diäthyl-1,2,3,4-tetrahydro-1r-4c-ätheno-naphthalin-dicarbonsäure-2,3-anhydrid 13. Eine Lösung von 8 g (43.5 mMol) 2,3-Diäthyl-naphthalin und 7.2 g (73.5 mMol) MSA in 40 ml abs. Äther wurde 1.5 Tage bei 100° und 9000 Atm. umgesetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen: 7.53 g (61%), Schmp. 170–175°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigester Schmp. 189°. ( $C_{18}H_{18}O_3$  (282.3). Ber: C, 76.57; H, 6.42. Gef: C, 76.66; H, 6.37%).

## LITERATUR

- W. H. Jones, D. Mangold und H. Plieninger, *Tetrahedron* **18**, 267 (1962).
- H. J. F. Angus und D. Bryce-Smith, *Proc. Chem. Soc.* 326 (1959).
- G. O. Schenck und R. Steinmetz, *Tetrahedron Letters* No. 21, 1 (1960).
- R. C. Cookson und N. S. Wariyar, *J. Chem. Soc.* 327 (1957).
- K. Takeda, K. Kitahonoki und K. Igarashi, *Pharm. Bull. Japan* **4**, 12 (1956).
- K. Takeda und K. Kitahonoki, *Liebigs Ann.* **606**, 153 (1957).
- C. D. Weis, *J. Org. Chem.* **28**, 74 (1963).
- C. G. Krespan, B. C. McKusick und T. L. Cairus, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1515 (1960).
- M. C. Kloetzel und H. L. Herzog, *Ibid.*, **72**, 1991 (1950).
- K. Takeda, K. Kitahonoki, M. Sugiura und Y. Takano, *Chem. Ber.* **95**, 2344 (1962).
- G. O. Schenck, J. Kuhls, S. Mannsfeld und C. H. Krauch, *Ibid.* **96**, 813 (1963).

- <sup>12</sup> K. Takeda und K. Kitahonoki, *J. Pharm. Soc. Japan* **71**, 860 (1951).
- <sup>13</sup> K. Takeda und K. Kitahonoki, *Ibid.* **73**, 280 (1953).
- <sup>14</sup> K. Takeda, S. Nagakura und K. Kitahonoki, *Pharm. Bull. Japan* **1**, 135 (1953).
- <sup>15</sup> R. C. Cookson und N. S. Wariyar, *J. Chem. Soc.* 2304 (1956).
- <sup>16</sup> M. C. Kloetzel, R. P. Dayton und H. L. Herzog, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 273 (1950).
- <sup>17</sup> K. E. Weale, *Chemical Reactions at High Pressure* Kapitel 5, 6, 7. Spon, London (1967).
- <sup>18</sup> H. Stockmann, *J. Org. Chem.* **26**, 2025 (1961).

Wir danken Fräulein Antje Holler und Herrn Rudi Bühler für ihre Mitarbeit im Labor und an der Hochdruckanlage. Sie haben wesentlich zu der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Ausserdem sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeit und für die Mittel zur Beschaffung des Autoklaven der Firma A. Hofer (Mülheim-Ruhr) dankbar.