

### 3-Substituierte Isocumarine aus 4-Acyldomophthalsäureanhydriden<sup>\*, \*\*</sup>

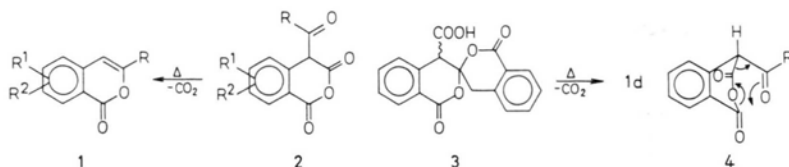
PETER KAISER und JÖRG SCHNEKENBURGER<sup>\*\*\*</sup>

Pharmazeutisches Institut der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. 25 b, 1190 [1970]; eingegangen am 9. Juli 1970)

Neben den bekannten Darstellungsverfahren<sup>1</sup> für 3-Alkyl- und 3-Aryl-isocumarine **1** sind neuerdings allgemeinere anwendbare Methoden in den Vordergrund gerückt, die auf basenkatalysierten Acylierungen von

Homophthalsäuren oder Homophthalsäureanhydriden unter energiereichen Bedingungen<sup>2, 3</sup> oder auf der protonenkatalysierten Umlagerung von 4-Acylhomophthalsäureanhydriden **2**<sup>4-6</sup> beruhen. Bei Arbeiten über Dimere **3** des Homophthalsäureanhydrids<sup>7</sup> hatten wir beobachtet, daß beim Erhitzen der **3** über den Schmp. unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung glatt und quantitativ **1 d**<sup>3, 7</sup> zu erhalten ist. Diese Reaktion läßt sich auf **2** übertragen, aus denen also durch einfaches Erhitzen (5–10 Min. auf 5° über den Schmp. bis zur Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung) weitgehend reine **1**, z. B. **1 a**–**1 c**, darzustellen sind.



Verbindung	R =	R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup>	Gef.	Schmp.	Lit.
<b>1 a</b>	–CH <sub>3</sub>	H, H	78°		78° <sup>8, 11</sup>
<b>1 b</b>	–C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H, H	90°		91° <sup>9, 11</sup>
<b>1 c</b>	–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –OCH <sub>3</sub> (1,4)	H, H	116–121°		116–122° <sup>10, 11</sup>
<b>1 d</b>	–CH <sub>2</sub> –C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –COOH (1,2)	H, H	210°		210–211° <sup>3, 7</sup>

Alle Schmelztemperaturen sind mit dem Mettler-Gerät FPI bestimmt, NMR-Daten s. l. c.<sup>11</sup>.

Diese thermische Decarboxylierung kann über einen quasicyclischen Mechanismus **4** ablaufen, wie ihn KING u. McMILLAN<sup>12</sup> sowie WILEY u. Mitarbb.<sup>13</sup> für die Dakin-West-Reaktion forderten, und wie er auch mit dem Cleland-Niemann-Schema<sup>14</sup> im

Einklang steht<sup>15</sup>. Der letzte Schritt bei der Dakin-West-Reaktion kann also auch in Abwesenheit eines Lösungsmittels erfolgen. Der wesentliche Grund für den glatten Reaktionsablauf bei den **2** dürfte in der großen Bildungstendenz und damit Stabilität des Isocumarin-systems zu suchen sein<sup>7</sup>.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. SCHNEKENBURGER, Pharmazeut. Institut d. Univ. Kiel, D-2300 Kiel, Gutenbergstr. 76.

\* 12. Mitt. über Acylderivate methylenaktiver Dicarbonylverbindungen.

\*\* 11. Mitt.: J. SCHNEKENBURGER u. P. KAISER, Arch. Pharmaz., im Druck.

\*\*\* Teil der Dissertation P. KAISER, Kiel 1969.

<sup>1</sup> S. WAWZONEK, in: Heterocyclic Compounds, Hrsg. R. C. ELDERFIELD, J. Wiley u. Sons, New York 1951, **2**, S. 217.

<sup>2</sup> J. AKNIN u. D. MOLHO, Bull. Soc. chim. France Mém. 3025 [1965].

<sup>3</sup> J. KNABE u. K. SCHALLER, Arch. Pharmaz. **300**, 62 [1967].

<sup>4</sup> J. SCHNEKENBURGER, Arch. Pharmaz. **298**, 715 [1965].

<sup>5</sup> R. B. TIRODKAR u. R. N. USGAONKAR, J. Ind. chem. Soc. **46**, 935 [1969].

<sup>6</sup> R. B. TIRODKAR u. R. N. USGAONKAR, Ind. J. Chemistry **8**, 123 [1970].

<sup>7</sup> J. SCHNEKENBURGER u. P. KAISER, 9. Mitt., Chem. Ber., im Druck.

<sup>8</sup> P. GOTTLIEB, Chem. Ber. **32**, 965 [1899].

<sup>9</sup> S. GABRIEL, Chem. Ber. **18**, 2446 [1885].

<sup>10</sup> A. HOREAU u. J. JACQUES, Bull. Soc. chim. France Mém. 53 [1948].

<sup>11</sup> J. SCHNEKENBURGER u. R. KAUFMANN, Arch. Pharmaz., im Druck.

<sup>12</sup> J. A. KING u. F. H. McMILLAN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4911 [1951].

<sup>13</sup> R. H. WILEY u. N. R. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3833 [1952]; R. H. WILEY, J. org. Chemistry **21**, 1335 [1956]; R. H. WILEY u. J. G. ESTERLE, J. org. Chemistry **22**, 1257 [1957].

<sup>14</sup> G. H. CLELAND u. C. NIEMANN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 841 [1949].

<sup>15</sup> W. STEGLICH u. G. HÖFLE, Tetrahedron Letters [London] 1619 [1968]; Chem. Ber. **102**, 883, 899 [1969].