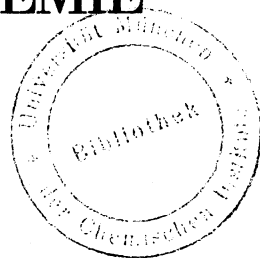

LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

JAHRGANG 1984 · HEFT 11 · SEITE 1759 – 1882



Liebigs Ann. Chem. 1984, 1759–1777

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984
0170–2041/84/1111–1759 \$ 02.50/0

Autorenregister

- Abass, A.** Carbonyl and thiocarbonyl compounds: reactions of 4-chloroxanthione with diazoalkanes and compounds containing active hydrogen. 191
- Abass, A.** Reactions of 4-chloro-9H-xanthen-9-thione with tetrachloro-o-benzoquinone. 196
- Abd El-Bary, H.** Reactions with 2-methyl- and 2-styryl-4-thiochromones. 186
- Ackermann, K.** Chemistry of reactive cations derived from sulfur dioxide analogs. X. Reaction with aromatic carbodiimides - synthesis of bisothiadiazines. 904
- Aebi, J. D.** Enantiomerically pure synthons from branched malates (correction). 407
- Afza, N.** Stereospecific syntheses of D-ossamine and D-tolyposamine. 636
- Aldag, R.** Crown ethers with triose and pentose structural units. 1036
- Allgaier, H.** Iturin A1: structure and derivatives of a peptidolipid with a high content of C₁₈-iturinic acids. 854
- Anke, T.** Antibiotics from Basidiomycetes, XIX. Naematolin and naematolone, two caryophyllane derivatives from cultures of *Hypholoma* species (Agaricales) 1332
- Anke, T.** Antibiotics from Basidiomycetes, XX. Synthesis of strobilurin A and revision of the stereochemistry of natural strobilurins. 1616
- Antus, S.** An attempted synthesis of polystachin. 1068
- Aoyagi, M.** Multistep reversible redox systems, XXXIX. Isomeric bisazulenyls: UV/VIS spectroscopy, voltammetry, and HMO energies. 1952
- Arndt, F.** Syntheses of thiazolo- and [1,3]thiazino[1,2,4]triazinones. 1302
- Aumüller, A.** Multistep, reversible redox systems, XXXVI. 11,11,12,12-Tetracyano-9,10-anthraquinodimethan (TCNAQ) and its derivatives: synthesis and redox properties. 618
- Bach, T. C.** Syntheses with nucleic acid constituents, X. Mass spectrometry of nucleotides, VII. Synthesis of deoxypolynucleotide linker fragments for genetic engineering using improved preparative and analytical techniques. 835
- Backens, S.** Antibiotics from Basidiomycetes, XIX. Naematolin and naematolone, two caryophyllane derivatives from cultures of *Hypholoma* species (Agaricales). 1332
- Banerjee, S. K.** Lactonic constituents of *Angelica glauca*. 888
- Barlos, K.** Application of N-trityl amino acid 1-benzotriazolyl esters in peptide synthesis. 1308
- Bauer, H.** Kinetics, catalysis, and mechanism of the secondary reaction in the final phase of the formose reaction. 623
- Baur, R.** Pteridines, LXXIV. Acylations of lumazines by radical nucleophilic substitution. 1798
- Begtrup, M.** Annulated 1,2,3-triazoles, I. Synthesis of 8-azapurin-6-ones and 8-azapurin-6-imines from ethyl 5-(acetylamino)-1,2,3-triazole-4-carboxylates. 1848
- Bellinger, O.** Chemistry of dimethyl (1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 β ,8 β)-3,4-dioxotricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nonane-7,8-dicarboxylate. 1109
- Bellinger, O.** The behavior of (1 α ,2 α ,5 α ,6 α)-3,4-bis(trimethylsilyloxy)tricyclo[4.2.1.0^{2,5}]nona-3,7-diene on treatment with oxidative reagents. 1778
- Bellmann, P.** Synthesis of 2-acyl-3-aminofurans by Thorpe cyclization. 1702
- Benz, G.** Albomycins, I. Enzymic cleavage of the deferri form of albomycins δ_1 and δ_2 . 1399
- Benz, G.** Albomycins, II. Absolute configuration of the deferri form of the albomycins. 1408
- Benz, G.** Albomycins, III. Synthesis of N⁵-acetyl-N⁵-hydroxy-L-ornithine from L-glutamic acid. 1424
- Benz, G.** Albomycins, IV. Isolation and total synthesis of (N⁵-acetyl-N⁵-hydroxy-L-ornithyl)(N⁵-acetyl-N⁵-hydroxy-L-ornithyl)-N⁵-acetyl-N⁵-hydroxy-L-ornithine. 1434
- Berneth, H.** Multistep reversible redox systems, XXXV. Voltammetry of vinyllogous polyenes with cross-conjugated end groups and UV/VIS spectroscopy of their radical anions and cations. 354
- Bestmann, H. J.** Retinoids and carotenoids, II. Synthesis of (13Z)-retinoic acids. 1740
- Bieber, M.** Iodination of monosaccharide derivatives with iodotrimethylsilane. 1052
- Biguardi, F.** Constituents of *Cupuliferae*, 8. A novel, highly-acylated astragalol from *Quercus ilex* L. 1864
- Binh Vu** A simple method for the preparation of 2-arylbenzofurans and the synthesis of moracin A and B. 734
- Birkofer, L.** Organosilicon compounds, LXXXIV. β -Lactams, III. β -Lactams via N-silylcarbodiimides 1193
- Blount, J. F.** Reactions of 1,4-pentadien-3-ones, 22. Synthesis and structure of the epimers of 3,5-diaryl-4-hydroxy-1,4-thiazinane 1,1-dioxides. 1013
- Boberg, F.** Nef reaction, VI. 4,5-Dihydro-5-(methyleneamino)-3-furancarboxylates. 223
- Boberg, F.** Heterocycles from α -nitroolefins, VII. 4,5-Dihydro-2-methyl-5-(methylenamino)-3-furancarboxylates from α -nitroolefins, acetoacetates, and compounds with an active methylene group. 911
- Boecker, R.** Origin of 3,6-epoxyalkanedioic acids in human urine. 1513
- Boehm, H.** Synthesis of stereoisomeric 3,4-dihydrobilirubin acid derivatives as synthons for bile pigments 1441
- Bohlmann, F.** New sesquiterpene lactones and rosane derivatives from *Trichogonia* species. 162
- Bohlmann, F.** New spirosequiterpene lactones, germacranolides, and eudesmanolides from *Wunderlichia mirabilis*. 228
- Bohlmann, F.** New germacranolides, heliangolides, and eleanolides from *Cronquistanthus chachapoyensis*. 240
- Bohlmann, F.** Epoxy cannabinolide and diterpenes with a new carbon skeleton from *Villanova titicacensis*. 250
- Bohlmann, F.** Heliangolides and trachylobane and villanovane derivatives from *Viguiera* species. 495
- Bohlmann, F.** Pseudoguaianolides and other sesquiterpenes from *Monactis macbridei*. 503
- Bohlmann, F.** Synthesis of rac-4 β -hydroxyobovatachromene. 1382
- Bohlmann, F.** Synthesis of further eremophilane derivatives. 1785
- Boidol, W.** Syntheses with nucleic acid constituents, X. Mass spectrometry of nucleotides, VII. Synthesis of deoxypolynucleotide linker fragments for genetic engineering using improved preparative and analytical techniques. 835
- Born, L.** Albomycins, II. Absolute configuration of the deferri form of the albomycins. 1408
- Boross, F.** An attempted synthesis of polystachin. 1068
- Bosch, R.** Conformation of Boc-L-Ala-Aib-L-Ala-OMe in the crystal and in solution. 1117
- Bosch, R.** Configuration and conformation of the nucleoside residues of the nikkomycins. 1216
- Botulinski, A.** Metal complexes with tetrapyrrole ligands, XXXV. Synthesis of further more or less sterically hindered 5,15-dialkyl-octaethylporphodimethenes by reductive alkylation of octaethylporphyrin to zinc. 1259
- Braeuner, H. J.** Orthoamides, XI. Preparation of 1,1,2,3,3-penta-substituted and 1,1,2,2,3,3-hexa-substituted guanidinium salts and 1,1,2,3,3-pentaalkylguanidines. 108
- Brewer, C. F.** Reactions of enolic sugar derivatives, XVI. Synthesis of a diastereotopic proton probe ([Z]-3,7-anhydro-1,2-dideoxy-D-gluco-oct-2-enitol) for α - and β -D-glucosidases. 1078
- Brewer, C. F.** Reactions of enolic sugar derivatives, XVI. Synthesis of a diastereotopic proton probe ([Z]-3,7-anhydro-1,2-dideoxy-D-gluco-oct-2-enitol) for α - and β -D-glucosylases (correction). 1626
- Brieden, M.** Albomycins, II. Absolute configuration of the deferri form of the albomycins. 1408

- Brockmann, R.** Enehydrazines, 37. Synthesis of a pyrazole analog of 7-aminomitosene. 1711
- Buchler, J. W.** Metal complexes with tetrapyrrole ligands, XXXV. Synthesis of further more or less sterically hindered 5,15-dialkyl-octaethylporphodimethenes by reductive alkylation of octaethylporphyrins=tozinc. 1259
- Buenzel, M.** Metalloporphyrins in polymeric matrices, micelles, and vesicles, V. 5-(1'-Methyl-4,4'-bipyridinium-1-yl)octaethylporphyrin dichloride, a meso-violet oenoporphyrinate. 426
- Burger, K.** 4H-1,3,5-Oxadiazines and 4H-1,3,5-thiaziazines from cyanamides and perhalo ketones and thio ketones. 982
- Burger, K.** Trifluoromethyl-substituted pyrimidines from enamines and trifluoroacetonitrile. 991
- Busam, L.** Macrocyclic trichothecenes from *Baccharis coridifolia*, I. Mitoxin B and C, two new macrocyclic trichothecenes from *Baccharis coridifolia* DC. 1746
- Bussmann, W.** Anomers of tubercidin derivatives with 2-methylthio and N⁴-(Δ²-isopentenyl) residues. 1972
- Calderon, O.** Synthesis of 4-aminocinnolines from (arylhdrozono)(cyano)acetic acid derivatives. 1390
- Caplar, V.** Cycloarenes, a new class of aromatic compounds. III. Studies towards the synthesis of cyclo[d.e.d.e.d.e.d.e.d.e.]decakisbenzene (correction). 408
- Carlsson, G.** Configuration and conformation of the nucleoside residues of the nikkomycins. 1216
- Castro, V.** Heliangolides and trachylobane and villanovane derivatives from *Viguiera* species. 495
- Christ, J.** 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octane-2,6-dione and 1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octa-3,7-diene-2,6-dione. Basic synthons for substituted semibullvalenes. 1180
- Chylinska, B.** Reactions of organic anions. 113. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen in nitropyridines by α-chloroalkyl phenyl sulfone carbanions. 8
- Cichy, M.** New constituents of *Levisticum officinale* Koch. 397
- Dann, O.** Syntheses of antimicrobial bisacationic 2-(phenoxyphenyl)indoles and -1-benzofurans. 409
- Daub, J.** Selective reactions of hydroazulenes: chiral norcaradiene derivatives by the reaction of a dihydroazulene with singlet oxygen. 773
- Decker, K.** Feodor Lyden. 1911-1979. Issue 9. i
- Deger, S.** Synthesis and structure of cyano(dihydrodibenzob[1,4,8,11]tetraazacyclotetradecinato)cobalt(III). 1791
- Dickerhof, K.** Occurrence of hydrogen transfer. 73. Reduction of prochiral alkyl (aryl) ketones to carbonyls and pinacols with alkali metal amalgams. 1240
- Diederich, F.** Cycloarenes, a new class of aromatic compounds. III. Studies towards the synthesis of cyclo[d.e.d.e.d.e.d.e.d.e.]decakisbenzene (correction). 408
- Dittel, W.** Polyhydroxyamino compounds via diene synthesis with nitroso compounds. IX. trans-6-Azido-1,3-cyclohexadien-5-ol as educt for the synthesis of condurodiamine and streptamine isomers. 203
- Driller, H.** 7-(β-D-Arabinofuranosyl)-2,4-dichloro-7H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine - synthesis, selective displacement of halogen, and effect of glyconic protecting groups on the reactivity of the aglycon. 722
- Duddeck, H.** Synthesis and carbon-13 NMR spectroscopic studies of bridgehead-substituted endo-bicyclo[3.3.1]nonan-3-ols and oxadamtanes. 1981
- Eckstein, Z.** Chemistry of hydroxamic acids. 10. A convenient rearrangement of 4-quinolinecarboxyhydroxamic acid. 395
- Eiden, F.** Benzothiazoles by carbon-carbon cleavage of α-(2-nitrophenyl)thio ketones. 1100
- Eiden, F.** Pyrans, 100. 5,6-Dihydro-2H-pyran-3(4H)-one as a synthon for pyran-annulated heterocyclic compounds. 1759
- El-Moghazy Aly, S. M.** Studies of the chemistry of natural organic materials. 89. Halogenation reactions of 1,3-dihydroxy-10-methyl-9(10H)-acridinone and its ethers - a simple regioselective synthesis of acrony=cine. 31
- El-Sakka, I.** Carbonyl and thiocarbonyl compounds: reactions of 4-chloroanthione with diazoalkanes and compounds containing active hydrogen. 191
- El-Sakka, I.** Reactions of 4-chloro-9H-xanthen-9-one with tetrachloro-o-benzoquinone. 196
- Ermann, P.** Retinoids and carotenoids, II. Synthesis of (13Z)-retinoic acids. 1740
- Falsone, G.** Constituents of Boraginaceae, 7. Anchusoside-8 and -9: two new triterpene saponins from *Anchusa officinalis* L. 1869
- Ferwanah, A. R.** Syntheses with aliphatic dialdehydes, XXXVIII. Synthesis and properties of cycloalkylmalonaldehydes. 649
- Feustel, M.** Polyyenes. 3. Synthesis of (1,3-alkadienyl)=amines. 586
- Filipovic-Marinic, N.** Contributions to the chemistry of tetraketones. II. Reaction of 3,4-dibenzoyl-2,5-hexanedione with hydroxylamine. 199
- Flitich, W.** Contribution to the synthesis of 8-azapropenoids: reaction of succinimides with (benzoyl)=thylene/triphenylphosphorane. 1878
- Formacek, V.** Reactions with isocyanides. Synthesis of dark-blue dyes from 1,4-quinones and aryl isocyanides. 1003
- Formacek, V.** Structure of the 1:1 adducts of aryl isocyanides to 4-benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione and their products with nucleophiles. Novel rearrangements of 5,5-disubstituted 4-methylenefuran-2,3-diones. 1137
- Franke, W.** Syntheses of thiazolo- and [1,3]thiazino[1,2,4]=triazinones. 1302
- Frischkorn, H.** Naphthylenedi(heteroarenes), III. Synthesis and spectroscopic behavior of 2,2'-naphthylene-dibenzazoles. 1129
- Fuhrhop, J. H.** Metalloporphyrins in polymeric matrices, micelles, and vesicles, V. 5-(1'-Methyl-4,4'-bipyridinium-1-yl)octaethylporphyrin dichloride, a meso-violet oenoporphyrinate. 426
- Fuhrhop, J. H.** Metalloporphyrins in polymeric matrices, micelles, and vesicles, VI. Hydrophobic and hydrophilic derivatives of 3,8-diformyldeuteroporphyrin dimethyl ester and their interaction with vesicles. 1057
- Fuhrhop, J. H.** Synthesis and reactivity of 13¹,13²,17¹,=17²-tetrahydrodeuteroporphyrin. 1386
- Fuhrhop, J. H.** Chelating vesicles made from N,N-dihexadecyl-1,2-ethanediamine-N,N'-diacetic acid. 1634
- Fukazawa, Y.** Multistep reversible redox systems, XXXIX. Isomeric biastulensyls: UV/VIS spectroscopy, voltammetry, and HMO energies. 1952
- Garburg, K. H.** Heterocycles from α-nitroolefins, VII. 4,5-Dihydro-2-methyl-5-(methyleneamino)-3-furan-carboxylates from α-nitroolefins, acetoacetates, and compounds with an active methylene group. 911
- Garmig, A.** Nef reaction. VI. 4,5-Dihydro-5-(methyleneamino)-3-furancarboxylates. 223
- Geffken, D.** 1,2-Oxazetidin-3-ones from (2-thienyl)glycolhydroxamic acids and 1,1'-carbonyldiimidazole. 894
- Gerke, T.** New sesquiterpene lactones and rosane derivatives from *Trichogonia* species. 162
- Gewald, K.** Synthesis of 4-aminocinnolines from (aryl)hydrazono)(cyano)acetic acid derivatives. 1390
- Gewald, K.** Synthesis of 2-acyl-3-aminofurans by Thorpe cyclization. 1702
- Gnietel, H.** Cycloaddition with unsaturated carbonyl compounds, III. The stereochemistry of the Diels-Alder reaction with hex-2-enopyranoside and hex-2-enopyranosid-4-uloses. 1531
- Gnietel, H.** Chemistry of amino oximes, XVIII. The cyclocondensation of (E)-β-(chloroacetyl)amino)propiophenone oxime derivatives. 1696
- Goerlich, K. J.** Heterocycles from α-nitroolefins, VII. 4,5-Dihydro-2-methyl-5-(methyleneamino)-3-furan-carboxylates from α-nitroolefins, acetoacetates, and compounds with an active methylene group. 911
- Gora, J.** Synthesis of new tetrahydrofuran and tetrahydropyran derivatives from α-pinene and 3-carene. 1860
- Gottschall, K.** Synthesis of stereoisomeric 3,4-dihydrobilirubin acid derivatives as synthons for bile pigments. 1441
- Gottschall, K.** Synthesis of rac-stereobilin IXα with the configuration of the natural product and of some urobilins, half-stereobilins, and stereobilins with unequivocal constitution and configuration. 1454
- Graser, F.** Crystal structure and color of perylene-3,4,9,=10-bis(dicarboximide) pigments, 2. 483
- Graumann, J.** Ring-chain isomerism of N-(1-carboxylalkyl)nitrones. I. C-Aryl-N-(1-carboxylalkyl)nitrones. 1545

- Griessmeier, H.** Syntheses of antimicrobial biscationic 2-(phenoxyphenyl)indoles and -1-benzofurans. 409
- Grosser, R.** Albomycins, II. Absolute configuration of the deferri form of the albomycins. 1408
- Grundler, G.** Glycosyl imidates, 13. Application of the trichloroacetimidate procedure to 2-azidoglucose and 2-azidogalactose derivatives. 1826
- Guendel, W. H.** Studies of quaternary pyridinium salts. XVI. Note on cyclization reactions with salts of amides of nicotinoylamino acids. 612
- Guenther, H. J.** Synthesis of 4-penten-4-olides (γ -methyl- γ -butyrolactones) via 4-pentenoic acids. 15
- Gumprecht, C.** Cycloaddition with unsaturated carbonyl compounds, III. The stereochemistry of the Diels-Alder reaction with hex-2-enopyranoside and hex-2-enopyranosid-4-ulosea. 1531
- Guntrum, E.** Synthesis of 4-penten-4-olides (γ -methyl- γ -butyrolactones) via 4-pentenoic acids. 15
- Gupta, B. D.** Lactonic constituents of *Angelica glauca*. 888
- Habermehl, G. G.** Macrocyclic trichothecenes from *Baccharis coridifolia*, I. Mitoxin B and C, two new macrocyclic trichothecenes from *Baccharis coridifolia* DC. 1746
- Haedicke, E.** Crystal structure and color of perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) pigments, 2. 483
- Haefelinger, G.** Syntheses of mesityl-substituted azulenes. 1605
- Hagen, H.** Orthoamides, XI. Preparation of 1,1,2,3,3-penta-substituted and 1,1,2,3,3-hexa-substituted guanidinium salts and 1,1,2,3,3-pentaalkylguanidines. 108
- Hagenbruch, B.** Multistep reversible redox systems. XXXIV. Polyenes as four-step redox systems: synthesis and spectroscopy. 340
- Hagenbruch, B.** Multistep reversible redox systems. XXXV. Voltammetry of vinyllogous polyenes with cross-conjugated end groups and UV/VIS spectroscopy of their radical anions and cations. 354
- Hagenmaier, H.** Configuration and conformation of the nucleoside residues of the nikkomycins. 1216
- Haimova, M.** Reactions of gluconic and homophthalic anhydrides with imidates, imidoyl chlorides, and 1-chloroisquinoline. 389
- Hain, U.** Synthesis of 4-aminocincolines from (arylythio)drazono(cyano)acetic acid derivatives. 1390
- Hain, W.** A contribution to the structural assignment of positional isomers of bis-galacto and bis-manno crown ethers. 1046
- Hammann, H.** Synthesis of 1,2,4-triazines. XI. Synthesis and reactions of 6-amino-1,2,4-triazin-5-ones and 6-amino-1,2,4-triazine-5-thiones. 283
- Hanack, M.** Synthesis and structure of cyano(dihydrodi-benzo[b,*h*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecinato)cobalt(III). 1791
- Hanefeld, W.** Studies of 1,3-thiazines, 24. α -Carbamoyl sulfoxides and sulfones. 1. 5,6-Dihydro-2H-1,3-thiazine-2,4(3H)-dione 1-oxides and 1,1-dioxides, novel cyclic α -carbamoyl sulfoxides and sulfones. 1627
- Hanke, M.** Multistep reversible redox systems, XXXIX. Isomeric bisazulenyli: UV/VIS spectroscopy, voltammetry, and HMO energies. 1952
- Harsch, G.** Kinetics, catalysis, and mechanism of the secondary reaction in the final phase of the formose reaction. 623
- Hartke, K.** Boron complexes of malonamides and malonamides. 370
- Hartke, K.** Preparation of sulfonioindenides. 552
- Hatjiesak, A.** Chemistry of reactive cations derived from sulfur dioxide analogs. X. Reaction with aromatic carbodiimides - synthesis of benzothiadiazines. 904
- Haug, E.** Orthoamides, XI. Preparation of 1,1,2,3,3-penta-substituted and 1,1,2,3,3-hexa-substituted guanidinium salts and 1,1,2,3,3-pentaalkylguanidines. 108
- Haupt, H. J.** Enehydrazines, 37. Synthesis of a pyrazole analog of 7-aminomitosene. 1711
- Hayachi, Y.** Synthesis of oligosaccharides, LII. Synthesis of disaccharides from 3-deoxy-D-manno-2-oxo-tulonic acid (KDO) and D-glucosamine. 1270
- Hayachi, Y.** Synthesis of oligosaccharides, LIII. Synthesis of trisaccharides containing 3-deoxy-D-manno-2-oxo-tulonic acid (KDO). 1288
- Hehre, E. J.** Reactions of enolic sugar derivatives, XVI. Synthesis of a diastereotopic proton probe [(Z)-3,7-anhydro-1,2-dideoxy-D-glucoc-2-enitol] for α - and β -D-glucosidases. 1078
- Hehre, E. J.** Reactions of enolic sugar derivatives, XVI. Synthesis of a diastereotopic proton probe [(Z)-3,7-anhydro-1,2-dideoxy-D-glucoc-2-enitol] for α - and β -D-glucosidases. 1078
- Hehre, E. J.** Reactions of enolic sugar derivatives, XVI. Synthesis of a diastereotopic proton probe [(Z)-3,7-anhydro-1,2-dideoxy-D-glucoc-2-enitol] for α - and β -D-glucosidases. 1078
- Hein, F.** Trifluoromethyl-substituted pyrimidines from enamines and trifluoroacetonitrile. 991
- Helbig, W.** Stereoselective synthesis of alcohols, XVII. Stereoselective synthesis of optically active α -multistriatin, an attractant of the smaller European elm bark beetle, *Scolytus multistriatus*. 1165
- Helbig, W.** Stereoselective synthesis of alcohols, XVIII. Synthesis of (3S,4S)-4-methyl-3-heptanol and of (5S,6S)-anhydroserricornin. 1170
- Henn, L.** Cycloadditions, III. Reactions of ynamines with silyketenes. 1358
- Hettinger, P.** Synthesis of the first leaf movement factor from *Mimosa pudica* L. 1230
- Hiller, W.** Synthesis and structure of cyano(dihydrodi-benzo[b,*h*][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecinato)cobalt(III). 1791
- Himbert, G.** Aminoethynyl metalations. 13. Synthesis and reactions of 3-aminopropiolamides. 85
- Himbert, G.** Polyynes. 3. Synthesis of (1,3-alkadiynyl)amines. 586
- Himbert, G.** Cycloadditions, III. Reactions of ynamines with silyketenes. 1358
- Hirte, K.** Chemistry of amino oximes, XVIII. The cyclocondensation of (E)- β -(chloroacetylamino)propiofenone oxime derivatives. 1696
- Hissmann, E.** The (2' \rightarrow 5')- and (3' \rightarrow 5')-tubercydyl tubercidins - synthesis via phosphite triester and studies of secondary structure. 692
- Hoefle, G.** Antibiotics from gliding bacteria. XVIII. The absolute configuration of myxalamide A and B. 78
- Hoefle, G.** New constituents of *Levisticum officinale* Koch. 397
- Hoefle, G.** Lactonic constituents of *Angelica glauca*. 888
- Hoefle, G.** Antibiotics from gliding bacteria, XXII. Biosynthesis of myxopyronin A, an antibiotic from *Myxococcus fulvus*, strain Mx 50. 1088
- Hoefle, G.** Antibiotics from gliding bacteria, XXIII. Stigmatellin A and B - two novel antibiotics from *Stigmatella aurantiaca* (Myxobacteriales). 1883
- Hoelzel, C.** Piperine - an example of an individually different (polymorphic) metabolism of an omnipresent nutritional component. 1319
- Hoffmann, E. H.** Dehydrogenation reactions with gallic acid esters. 929
- Hoffmann, R.** Boron complexes of malonamides and malonamidines. 370
- Hoffmann, R. W.** Stereoselective synthesis of alcohols, XVIII. Synthesis of (3S,4S)-4-methyl-3-heptanol and of (5S,6S)-anhydroserricornin. 1170
- Hofmann, K.** Sulfosilylation of carbonyl compounds and trimethylsilyl enol ethers with trimethylsilyl chlorosulfonate. 39
- Hollmann, J.** Synthesis and conformational analysis of some 5'-homoadenosine derivatives. 98
- Hoppe, I.** Synthesis and biological activities of the antibiotic B 371 and its analogs. 600
- Hoppe, I.** Synthesis with α -metalated isocyanides. LIII. Synthesis of methyl 2,3-epoxy-2-isocyanooalkanoates. 608
- Horner, L.** Occurrence of hydrogen transfer, 73. Reduction of prochiral aryl (aryl) ketones to carbinols and pinacols with alkali metal amalgams. 1240
- Hosmane, R. S.** An efficient, one-step synthesis of 2-imidazolin-4(5)-one. 831
- Huber, W.** Chemistry and stereochemistry of iridoids, IV. Synthesis and x-ray structure analysis of 15-methyl-12- ϵ -prostoglandin F_{2a}. 761
- Huber-Patz, U.** Chemistry and stereochemistry of iridoids, IV. Synthesis and x-ray structure analysis of 15-methyl-12- ϵ -*epi*-prostoglandin F_{2a}. 761
- Huenig, S.** Multistep reversible redox systems, XXXIV. Polyenes as four-step redox systems: synthesis and spectroscopy. 340
- Huenig, S.** Multistep reversible redox systems, XXXV. Voltammetry of vinyllogous polyenes with cross-conjugated end groups and UV/VIS spectroscopy of their radical anions and cations. 354
- Huenig, S.** Multistep, reversible redox systems, XXXVI. 11,11,12,12-Tetracyano-9,10-anthraquinodimethan (TCNAQ) and its derivatives: synthesis and redox properties. 618

- Huenig, S.** Multistep reversible redox systems, XXXVII. Biazulenyls and ω,ω' -diazulenylpolyenes: syntheses and spectroscopic properties. 1905
- Huenig, S.** Multistep reversible redox systems, XXXVI=II. Biazulenyls and ω,ω' -diazulenylpolyenes: reactions with protic acids, nucleophiles, and reducing and oxidizing agents. 1936
- Huenig, S.** Multistep reversible redox systems, XXXIX. Isomeric biazulenyls: UV/VIS spectroscopy, voltammetry, and HMO energies. 1952
- Huenig, S.** Multistep reversible redox systems, XL. ω,ω' -Biazulenyl polyenes: voltammetry and HMO energies. 1959
- Hunds, A.** Compounds with Urotropin structure, LX. Orthoaxalic and orthocarbonic acid derivatives with adamantane structure. 1577
- Hunkler, D.** Reactions of 1,4-pentadien-3-ones, 22. Synthesis and structure of the epimers of 3,5-diaryl-4-hydroxy-1,4-thiazinane 1,1-dioxides. 1013
- Huth, A.** 7-Aroyl-1H,7H-s-triazolo[1,2-a]-s-triazole-1,3(2H)-diones, a new class of compounds from 5-phe-nyloxalones and 4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3,5-dione. 641
- Ibis, C.** Thio-substituted butynes and butadienes from polychlorobutenes and thiols. 1873
- Ipaktschi, J.** Reaction of diphenylcycloproponone with allylidenetriphenylphosphoranes. 1989
- Irgartinger, H.** Chemistry and stereochemistry of iridoids, IV. Synthesis and x-ray structure analysis of 15-methyl-12-epi-prostaglandin F_{2b}. 761
- Irschik, H.** Antibiotics from gliding bacteria, XXII. Biosynthesis of myxopyronin A, an antibiotic from *Myxococcus fulvus*, strain Mx f50. 1088
- Ito, S.** Multistep reversible redox systems, XXXIX. Isomeric biazulenyls: UV/VIS spectroscopy, voltammetry, and HMO energies. 1952
- Jaeger, V.** Synthesis of 4-penten-4-olides (γ -methyl-ene- γ -butyrolactones) via 4-pentenoic acids. 15
- Jaensch, H. J.** Synthesis of 2-acyl-3-aminofurans by Thorpe cyclization. 1702
- Jakupovic, J.** New sesquiterpene lactones and rosane derivatives from *Trichogonia* species. 162
- Jakupovic, J.** New spirosesterpene lactones, germacranolides, and eudesmanolides from *Wunderlichia mirabilis*. 223
- Jakupovic, J.** Heliangolides and trachylobane and villanovane derivatives from *Viguiera* species. 495
- Jansen, R.** Antibiotics from gliding bacteria. XVIII. The absolute configuration of myxalamide A and B. 78
- Jermann, F.** Contribution to the synthesis of 8-azapropo-tanoids: reaction of succinimides with (benzoylme-thylene)triphenylphosphorane. 1878
- Jung, G.** Iturin AL: structure and derivatives of a pepti-dolipid with a high content of C₆-iturinic acids. 854
- Jung, G.** Conformation of Boc-L-Ala-Aib-L-Ala-OMe in the crystal and in solution. 1117
- Jutz, C.** Multistep reversible redox systems, XXXIX. Isomeric biazulenyls: UV/VIS spectroscopy, voltammetry, and HMO energies. 1952
- Kajtar-Perezy, M.** An attempted synthesis of polysta-chin. 1068
- Kantlehner, W.** Orthoamides, XI. Preparation of 1,1,2,3-penta-substituted and 1,1,2,2,3,3-hexa-substituted guanidinium salts and 1,1,2,3,3-pentaalkylguanidines. 108
- Kapassakalidis, J. J.** Orthoamides, XI. Preparation of 1,1,2,3,3-penta-substituted and 1,1,2,2,3,3-hexa-substituted guanidinium salts and 1,1,2,3,3-pentaalkyl-guanidines. 108
- Kappel, M.** Pteridines, LXXV. Synthesis and proper-ties of biopterin and biopterin analogs. 1815
- Katsurada, M.** Pheromone synthesis, LXIV. Synthesis of the enantiomers of 2-methyl-1,7-dioxaspiro[5.6]do-decane, a component of the volatile secretion from the mandibular glands of *Andrena haemorrhoa* F. 157
- Kawasaki, T.** Biologically active glycosides from *Asteroi-dea*. VII. Steroid oligoglycosides from the starfish *Luidia maculata* Mueller et Troschel. 2. The struc-tures of two new oligoglycoside sulfates. 296
- Kern, W.** Tetrahydrofuran acids - a new class of com-pounds in human metabolism. 1504
- Kettler, R.** Chemistry of nitrosamines, IV. Syntheses of α -C-functionalized N-nitrosodialkylamines: esters and ethers of 1-[(alkyl)(nitroso)amino]alcohols. 1468
- King, R. M.** New sesquiterpene lactones and rosane derivatives from *Trichogonia* species. 162
- King, R. M.** New spirosesterpene lactones, germacra-nolides, and eudesmanolides from *Wunderlichia mira-bilis*. 228
- King, R. M.** New germacranolides, heliangolides, and eleanolides from *Cronquistianthus chachapoyensis*. 240
- King, R. M.** Epoxycannabinolide and diterpenes with a new carbon skeleton from *Villanova titicacensis*. 250
- King, R. M.** Heliangolides and trachylobane and villano-vane derivatives from *Viguiera* species. 495
- King, R. M.** Pseudoguaianolides and other sesquiterp-enes from *Monactis macbridei*. 503
- Klausener, A.** Reactions of partially acylated aldohexo-pyranosides, II. Regioselective oxidation of partially acylated aldohexopyranosides with pyridinium chlo-rochromate and a new photochemical method for the preparation of methyl 3,6-dideoxy- α -D-ribo-hexopy-ranoside. 783
- Kleffel, D.** Reactions of 1,4-pentadien-3-ones, 22. Synthesis and structure of the epimers of 3,5-diaryl-4-hydroxy-1,4-thiazinane 1,1-dioxides. 1013
- Kleiner, E.** Pteridines, LXXIV. Acylations of lumazines by radical nucleophilic substitution. 1798
- Klemer, A.** Iodination of monosaccharide derivatives with iodotrimethylsilane. 1052
- Klemer, A.** Lithium enolates of carbohydrates, 2. Axial α -C-methylation and -hydroxymethylation of carboh-ydrate uloses. 1094
- Klemer, A.** One-step stereoselective syntheses of C-=-branched α -deoxycyclitols from 1,6-anhydrohexopyra-noses. 1662
- Kliegel, W.** Ring-chain isomerism of N-(1-carboxyl-alkyl)nitrones. I. C-Aryl-N-(1-carboxylalkyl)nitrones. 1545
- Klose, W.** Syntheses of thiazolo- and [1,3]thiazino[1,2,4]triazinones. 1302
- Knoechel, T.** Selective reactions of hydroazulenes: chiral norcarane derivatives by the reaction of a dihydroazulene with singlet oxygen. 773
- Koeksaal, Y.** Cyclopentenone derivatives. VII. The stereoselective synthesis of brefeldin precursors. 450
- Koeksaal, Y.** Cyclopentenone derivatives. VIII. Reac-tions with acetoxy-cyclopentenones, brefeldin-A cycli-zations. 462
- Koell, P.** 1,6-Anhydrofuranoses, XIV. Selective mono-tosylation of 1,6-anhydro- β -D-mannofuranose. 1591
- Koell, P.** 1,6-Anhydrofuranoses, XV. Competitive preparation of 1,6,2,5- and 1,6,3,5-dianhydro- α -L-gu-lufuranoses, ring opening of 1,6,3,5-dianhydro- α -L-gulofuranose. 1597
- Koenig, W. A.** Configuration and conformation of the nucleoside residues of the nikkomycons. 1216
- Koenig, W. A.** The structure of stenothricin - revision of a previous structure assignment. 1872
- Koesling, V.** Chelating vesicles made from N,N-dihexa-decyl-1,2-ethanediamine-N',N'-diacetic acid. 1634
- Kohl, W.** Antibiotics from gliding bacteria, XXII. Bios-ynthesis of myxopyronin A, an antibiotic from *Myxo-coccus fulvus*, strain Mx f50. 1088
- Kohla, M.** One-step stereoselective syntheses of C-=-branched α -deoxycyclitols from 1,6-anhydrohexopyra-noses. 1662
- Kollenz, G.** Structure of the 1:1 adducts of aryl isocyan-ides to 4-benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione and their =products with nucleophiles. Novel rearrangements of 5,5-disubstituted 4-methylenefuran-2,3-diones. 1137
- Komander, H.** 1,6-Anhydrofuranoses, XIV. Selective monotosylation of 1,6-anhydro- β -D-mannofuranose. 1591
- Komander, H.** 1,6-Anhydrofuranoses, XV. Competitive preparation of 1,6,2,5- and 1,6,3,5-dianhydro- α -L-gu-lufuranoses, ring opening of 1,6,3,5-dianhydro- α -L-gulofuranose. 1597
- Komori, T.** Biologically active glycosides from *Asteroi-dea*. VII. Steroid oligoglycosides from the starfish *Luidia maculata* Mueller et Troschel. 2. The struc-tures of two new oligoglycoside sulfates. 296
- Kovac, S.** Contributions to the chemistry of tetrake-tones, III. Synthesis and some reactions of 1,6-bis-(p-hydroxyphenyl)-1,3,4,6-hexanetetrone. 1755
- Krebs, H. C.** Biologically active glycosides from *Asteroi-dea*. VII. Steroid oligoglycosides from the starfish *Luidia maculata* Mueller et Troschel. 2. The struc-tures of two new oligoglycoside sulfates. 296

- Kresze, G.** Polyhydroxyamino compounds via diene synthesis with nitroso compounds. IX. trans-6-Azido-1,3-cyclohexadien-5-ol as educt for the synthesis of condurodiamine and streptamine isomers. 203
- Kresze, G.** Chemistry of reactive cations derived from sulfur dioxide analogs. IX. Reactions with aliphatic carbodiimides. 900
- Kresze, G.** Chemistry of reactive cations derived from sulfur dioxide analogs. X. Reaction with aromatic carbodiimides - synthesis of benzothiadiazines. 904
- Krohn, K.** Intramolecular addition of carbanions to anthraquinones. 306
- Krug, B.** Boron complexes of malonamides and malonamides. 370
- Kubica, Z.** Synthesis of peptides with α,β -dehydroamino acids. I. Synthesis of N-(benzyloxycarbonyl) and N-(trifluoroacetyl) dipeptides of dehydroalanine and dehydrophenylalanine. 920
- Kuempel, B.** Synthesis of new carbonyl chlorides and their reaction with nucleophiles. 564
- Kula, J.** Synthesis of new tetrahydrofuran and tetrahydropyran derivatives from α -pinene and 3-carene. 1860
- Kunkel, E.** Synthesis of 2-siloxy-substituted methyl cyclopropanecarboxylates. 512
- Kunkel, E.** Ring opening reactions of methyl 2-siloxy-cyclopropanecarboxylates to 4-oxoalkanoic acid derivatives. 802
- Kunz, H.** Synthesis of the methyl ether of cardenolide-derived methylreductic acid starting from D-glucose. 66
- Kunze, B.** Antibiotics from gliding bacteria, XXIII. Stigmatellin A and B - two novel antibiotics from *Stigmatella aurantiaca* (Myxobacterales). 1883
- Kurz, J.** Albozymcins. II. Absolute configuration of the deferri form of the albozymcins. 1408
- Laatsch, H.** Dimeric naphthoquinones. IX. Isodiospyrin and elliptinone. Synthesis of 6,6'-dimeric biglones by phenol oxidation. 319
- Laatsch, H.** Dimeric naphthoquinones. XI. Oxidation products of substituted binaphthyls. 1367
- Lacan, M.** Contributions to the chemistry of tetraketones. III. Synthesis and some reactions of 1,6-bis-(p-hydroxyphenyl)-1,3,4,6-hexanetetrone. 1755
- Ladner, W.** Stereoselective synthesis of alcohols, XVIII. Synthesis of (3S,4S)-4-methyl-3-heptanol and of (5S,6S)-anhydrosericin. 1170
- Lay, K. L.** Metal complexes with tetrapyrrole ligands, XXXV. Synthesis of further more or less sterically hindered 5,15-dialkyl-octaethylporphodimethenes by reductive alkylation of octaethylporphodimethozinc. 1259
- Lebuhn, R.** Conformational analysis, XXIV. Determination of the conformations of tri- and tetrasaccharide sequences of N-glycoproteins. Problem of the (1 \rightarrow 6)-glycosidic bond. 951
- Lehmann, J.** Reactions of enolic sugar derivatives, XVI. Synthesis of a diastereotopic proton probe [(Z)-3,7-anhydro-1,2-dideoxy-D-gluc-oct-2-enitol] for α - and β -D-glucosylases (correction). 1626
- Lehmann, J.** Reactions of enolic sugar derivatives, XVI. Synthesis of a diastereotopic proton probe [(Z)-3,7-anhydro-1,2-dideoxy-D-gluc-oct-2-enitol] for α - and β -D-glucosidases. 1078
- Lehmann, T.** Metalloporphyrins in polymeric matrices, micelles, and vesicles. VI. Hydrophobic and hydrophilic derivatives of 3,8-diformyldeuteroporphyrin dimethyl ester and their interaction with vesicles. 1057
- Lehmann, T.** Synthesis and reactivity of 13¹,13²,17¹,=17²-tetradehydrodeuteroporphyrin. 1386
- Lehmann, W. D.** The structure of stenothricin - revision of a previous structure assignment. 1672
- Lehnert, R.** A contribution to the structural assignment of positional isomers of bis-galacto and bis-manno crown ethers. 1046
- Lendering, U.** 1,6-Anhydrofuranoses, XIV. Selective monotosylation of 1,6-anhydro- β -D-mannofuranose. 1591
- Lendering, U.** 1,6-Anhydrofuranoses, XV. Competitive preparation of 1,6:2,5- and 1,6:3,5-dianhydro- α -L-gulofuranoses, ring opening of 1,6:3,5-dianhydro- α -L-gulofuranose. 1597
- Leszczynska, E.** Chemistry of hydroxamic acids. 10. A convenient rearrangement of 4-quinolinecarboxylic acid. 395
- Liman, U.** ara-7-Deazaxanthosine - a xanthine nucleoside with a stable N-glycosidic bond. 273
- Lipczynska-Kochany, E.** Chemistry of hydroxamic acids. 10. A convenient rearrangement of 4-quinolinecarboxylic acid. 395
- Loesch, N.** Dehydrogenation reactions with gallic acid esters. 929
- Loewe, W.** Note on the synthesis of 1,2-benzoxathiin 2,2-dioxide derivatives from 3-chromosulfonic acid. 1395
- Lorenz, J.** Syntheses of thiazolo- and [1,3]thiazino[1,2,=4]triazinones. 1302
- Lorke, M.** 4-Imidazolidinones from nitrones and isocyanides. Molecular structure of 5-tert-butyl-1,2,2-trimethyl-3-(2,4,6-tribromophenyl)-4-imidazolidinone. 1685
- Ludwig, G. W.** New spiroquiterpene lactones, germanolides, and eudesmanolides from *Wunderlichia mirabilis*. 228
- Lueckenhaus, W.** Organosilicon compounds. LXXXIV. β -Lactams. III. β -Lactams via N-silylcarbamides. 1193
- Luger, P.** Cycloaddition with unsaturated carbonyl compounds, III. The stereochemistry of the Diels-Alder reaction with hex-2-enopyranoside and hex-2-enopyranosid-4-uloses. 1531
- Maier, T.** Orthoamides. XI. Preparation of 1,1,2,3,3-penta-substituted and 1,1,2,2,3,3-hexa-substituted guanidinium salts and 1,1,2,3,3-pentaalkylguanidines. 108
- Makosza, M.** Reactions of organic anions. 113. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen in nitropyridines by α -chloroalkyl phenyl sulfone carbanions. 8
- Makowski, M.** Synthesis of peptides with α,β -dehydroamino acids. I. Synthesis of N-(benzyloxycarbonyl) and N-(trifluoroacetyl) dipeptides of dehydroalanine and dehydrophenylalanine. 920
- Malik, A.** Stereospecific syntheses of D-ossamine and D-tolyposamine. 636
- Markowska, A.** Thiophosphatidic acid esters containing a carbon-sulfur-phosphorus bond. 1
- Martin, R.** Azolides. 7. Phosphonate and phosphate group transfer with pyrazolones. 1641
- Marx, K. H.** Cyclopentenone derivatives. IX. Enantioselective routes to brefeldin-A. 474
- Matyus, P.** Reactions of uracils. 4. Some aspects of the chemistry of pyrido[2,3-d]pyrimidines. A novel s-triazolo[4,3':1,6]pyrido[2,3-d]pyrimidine. 1653
- Mayer, W.** Dehydrogenation reactions with gallic acid esters. 929
- Meier, L.** Reactions of carboxonium ions of cyclic acetals, VIII. Synthesis of (\pm)-4,5,6,7-tetrahydro-3,7-dimethyl-1-benzofuran. 1298
- Meister, C.** Diastereoselective synthesis of (1R,5S)-endo-brevicomin. 147
- Mengel, R.** Pteridines, LXXV. Synthesis and properties of biopterin and biopterin analogs. 1815
- Mentlein, R.** A new method for the degradation of anthocyanidins, flavones, chalcones, and coumarins. 401
- Mentlein, R.** The red membrane pigments of the peat moss *Sphagnum rubellum*. 1024
- Mergen, W. W.** Orthoamides. XI. Preparation of 1,1,2,3,3-penta-substituted and 1,1,2,2,3,3-hexa-substituted guanidinium salts and 1,1,2,3,3-pentaalkylguanidines. 108
- Mester, I.** Studies of the chemistry of natural organic materials. 89. Halogenation reactions of 1,3-dihydroxy-10-methyl-9(10H)-acridinone and its ethers - a simple regioselective synthesis of acronyline. 31
- Metzger, J. O.** 1,6-Anhydrofuranoses, XV. Competitive preparation of 1,6:2,5- and 1,6:3,5-dianhydro- α -L-gulofuranoses, ring opening of 1,6:3,5-dianhydro- α -L-gulofuranose. 1597
- Meyer, B.** Conformational analysis, XXIV. Determination of the conformations of tri- and tetrasaccharide sequences of N-glycoproteins. Problem of the (1 \rightarrow 6)-glycosidic bond. 951
- Meyer, B.** 1,6-Anhydrofuranoses, XIV. Selective monotosylation of 1,6-anhydro- β -D-mannofuranose. 1591
- Meyer, H. H.** Syntheses of (+)-oudemansin and (+)-epioudemansin starting from enantiomerically pure precursors; absolute configuration of the naturally occurring (-)-oudemansin. 791
- Meyer, H. H.** Syntheses and absolute configurations of (+)-(6R,2S)-cryptocaryalactone and (-)-(6S,2'S)-epi-cryptocaryalactone. 977

- Mezey-Vandor, G.** A simple method for the preparation of 2-arylbenzofurans and the synthesis of moracin A and B. 734
- Michel, J.** Glycosyl imidates, 12. Direct synthesis of O- α - and O- β -glycosyl imidates. 1343
- Michels, W.** Syntheses of 5'-capped oligoribonucleotides. 867
- Minami, T.** Chemistry of reactive cations derived from sulfur dioxide analogs. X. Reaction with aromatic carbodiimides - synthesis of benzothiadiazines. 904
- Mlotkowska, B.** Thiophosphatidic acid esters containing a carbon-sulfur-phosphorus bond. 1
- Moderhack, D.** 3-Phenyl-1,2,4-triazole-5-carbaldehydes substituted in position 1. 48
- Moderhack, D.** 4-Imidazolidinones from nitrones and isocyanides. Molecular structure of 5-tert-butyl-1,2,2-trimethyl-3-(2,4,6-tribromophenyl)-4-imidazolidinone. 1685
- Mori, K.** Pheromone synthesis. LXIV. Synthesis of the enantiomers of 2-methyl-1,7-dioxaspiro[5,6]dodecane, a component of the volatile secretion from the mandibular glands of *Andrena haemorrhoa* F. 157
- Morita, T.** Multistep reversible redox systems, XXXIX. Isomeric biazulenyls: UV/VIS spectroscopy, voltammetry, and HMO energies. 1952
- Mudryk, B.** Reactions of organic anions. 113. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen in nitropyridines by α -chloroalkyl phenyl sulfone carbanions. 8
- Mueller, E.** Chemistry of nitrosamines, IV. Syntheses of α -C-functionalized N-nitrosodialkylamines: esters and ethers of 1-[(alkyl)(nitroso)amino]alcohols. 1468
- Mueller, U.** Intramolecular addition of carbanions to anthraquinones. 306
- Mueller-Menke, C.** Note on the synthesis of 1,2-benzoxathiin 2,2-dioxide derivatives from 3-chromonesulfonic acid. 1395
- Nagy, Z.** Synthesis of the pterocarpan constituents of *Swartzia laevis*. 127
- Nalic, G.** Contributions to the chemistry of tetraketones. II. Reaction of 3,4-dibenzoyl-2,5-hexanedione with hydroxylamine. 199
- Naumann, A.** Synthesis of the Lycopodium alkaloid rac-luciduline from hexahydro-7-methylquinoline. 1519
- Neunhoeffer, H.** Synthesis of 1,2,4-triazines. XI. Synthesis and reactions of 6-amino-1,2,4-triazin-5-ones and 6-amino-1,2,4-triazine-5-thiones. 283
- Nielsen, F. E.** Annulated 1,2,3-triazoles. I. Synthesis of 8-azapurin-6-ones and 8-azapurin-6-imines from ethyl 5-(acetylamino)-1,2,3-triazole-4-carboxylates. 1848
- Nixdorf, M.** Chemistry and stereochemistry of iridoids, IV. Synthesis and x-ray structure analysis of 15-methyl-12-epi-prostaglandin F_{2b}. 761
- Nogradi, M.** Synthesis of the pterocarpan constituents of *Swartzia laevis*. 127
- Nogradi, M.** A simple method for the preparation of 2-arylbenzofurans and the synthesis of moracin A and B. 734
- Nogradi, M.** An attempted synthesis of polystachin. 1068
- Ognyanov, V.** Reactions of glutacnic and homophthalic anhydrides with imidates, imidoyl chlorides, and 1-chloroisquinoline. 389
- Ort, B.** Multistep reversible redox systems, XXXV. Voltammetry of vinyllogous polyenes with cross-conjugated end groups and UV/VIS spectroscopy of their radical anions and cations. 354
- Ort, B.** Multistep reversible redox systems, XXXVII. Biazulenyls and ω,ω' -diazulenylpolyenes: syntheses and spectroscopic properties. 1905
- Ort, B.** Multistep reversible redox systems, XXXVIII. Biazulenyls and ω,ω' -diazulenylpolyenes: reactions with protic acids, nucleophiles, and reducing and oxidizing agents. 1936
- Ort, B.** Multistep reversible redox systems, XXXIX. Isomeric biazulenyls: UV/VIS spectroscopy, voltammetry, and HMO energies. 1952
- Ort, B.** Multistep reversible redox systems, XL. ω,ω' -Biazulenyl polyenes: voltammetry and HMO energies. 1959
- Ott, G.** Syntheses of mesityl-substituted azulenyls. 1605
- Ott, J.** The (2' \rightarrow 5')- and (3' \rightarrow 5')-tubercidinyl tubercidins - synthesis via phosphite triester and studies of secondary structure. 692
- Ott, W.** Reactions with isocyanides. Synthesis of dark-blue dyes from 1,4-quinones and aryl isocyanides. 1003
- Ott, W.** Structure of the 1:1 adducts of aryl isocyanides to 4-benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione and their products with nucleophiles. Novel rearrangements of 5,5-disubstituted 4-methylene-furan-2,3-diones. 1137
- Otto, H. H.** Reactions of 1,4-pentadien-3-ones, 22. Synthesis and structure of the epimers of 3,5-diaryl-4-hydroxy-1,4-thiazinane 1,1-dioxides. 1013
- Papaioannou, D.** Application of N-trityl amino acid 1-benzotriazolyl esters in peptide synthesis. 1308
- Parodi, B.** Constituents of *Cupuliferæ*, 8. A novel, highly-acylated astragalol from *Quercus ilex* L. 1864
- Parodi, B.** Constituents of *Cupuliferæ*, 9. An unusual diester of astragalol with cis- and trans-p-coumaric acid from *Quercus ilex* L. 1867
- Parodi, B.** Constituents of *Boraginaceæ*, 7. Anchusoside-8 and -9: two new triterpene saponins from *Anchusa officinalis* L. 1869
- Paul, A. H. K.** Synthesis of rac-4 β -hydroxyobovatachromene. 1382
- Paulsen, H.** Cyclitol reactions. X. Synthesis of enantiomerically pure pseudo- α -D-galactopyranose and pseudo- β -D-mannopyranose. 433
- Paulsen, H.** Conformational analysis, XXIV. Determination of the conformations of tri- and tetrasaccharide sequences of N-glycoproteins. Problem of the (1 \rightarrow 6)-glycosidic bond. 951
- Paulsen, H.** Synthesis of oligosaccharides, LII. Synthesis of disaccharides from 3-deoxy-D-manno-2-octulosonic acid (KDO) and D-glucosamine. 1270
- Paulsen, H.** Synthesis of oligosaccharides, LIII. Synthesis of trisaccharides containing 3-deoxy-D-manno-2-octulosonic acid (KDO). 1288
- Paulsen, H.** Albomycins, II. Absolute configuration of the deferri form of the albomycins. 1408
- Pedersen, E. B.** Annulated 1,2,3-triazoles, I. Synthesis of 8-azapurin-6-ones and 8-azapurin-6-imines from ethyl 5-(acetylamino)-1,2,3-triazole-4-carboxylates. 1848
- Peters, E. M.** Structure of the 1:1 adducts of aryl isocyanides to 4-benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione and their products with nucleophiles. Novel rearrangements of 5,5-disubstituted 4-methylene-furan-2,3-diones. 1137
- Peters, K.** Structure of the 1:1 adducts of aryl isocyanides to 4-benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione and their products with nucleophiles. Novel rearrangements of 5,5-disubstituted 4-methylene-furan-2,3-diones. 1137
- Peters, T.** Conformational analysis, XXIV. Determination of the conformations of tri- and tetrasaccharide sequences of N-glycoproteins. Problem of the (1 \rightarrow 6)-glycosidic bond. 951
- Pfleiderer, W.** Pteridines, LXXXIV. Acylations of lumazines by radical nucleophilic substitution. 1798
- Pfleiderer, W.** Pteridines, LXXXV. Synthesis and properties of bipterin and bipterin analogs. 1815
- Pipereit, E.** Heterocycles from α -nitroolefins, VII. 4,5-Dihydro-2-methyl-5-(methyleneamino)-3-furan-carboxylates from α -nitroolefins, acetoacetates, and compounds with an active methylene group. 911
- Platen, M.** Oxidative deblocking of the 4-methoxybenzyl thioether protecting group: application to the directed synthesis of polycystinyl peptides. 1563
- Plesch, W.** Syntheses of α -C-functionalized N-nitrosodialkylamines: esters of [(alkyl)(nitro)amino]methanol and 1-[(alkyl)(nitro)amino]ethanol. 1494
- Plieninger, H.** Synthesis of stereoisomeric 3,4-dihydrobilirubin acid derivatives as synthons for bile pigments. 1441
- Plieninger, H.** Synthesis of rac-stereobilin IX α with the configuration of the natural product and of some urobilins, half-stereobilins, and stereobilins with unequivocal constitution and configuration. 1454
- Poncini, L.** A convenient synthesis of phenylpropargylaldehyde diethyl acetal. 1529
- Pressler, W.** Syntheses with aliphatic dialdehydes, XXXVIII. Synthesis and properties of cycloalkylmalonaldehydes. 649
- Preut, H.** Enehydrazines, 37. Synthesis of a pyrazole analog of 7-aminomitosen. 1711
- Priyono, W.** Intramolecular addition of carbanions to anthraquinones. 306

- Quast, H.** Synthesis and reactions of some pyrido[3,2- \Rightarrow g]quinolines (1,8-diazanthracenes). 133
- Quast, H.** 1-Aza- and 1,9-diazatriptycenes. 381
- Quast, H.** 5,10-Bridged pyrido[3,2-g]quinolines via [4 + 2] cycloaddition of dienophiles to pyrido[3,2-g]quino=lines. 877
- Quast, H.** Structure of the 1:1 adducts of aryl isocyan=ides to 4-benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione and their products with nucleophiles. Novel rearrangements of 5,5-disubstituted 4-methylene-furan-2,3-diones. 1137
- Quast, H.** 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octane-2,6-dione and 1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octa-3,7-diene-2,6=dione. Basic synthons for substituted semibullval=enes. 1180
- Raddatz, P.** Cyclopentenone derivatives. VII. The stereoselective synthesis of brefeldin precursors. 450
- Raddatz, P.** Cyclopentenone derivatives. VIII. Reac=tions with acetoxy-cyclopentenones, brefeldin-A cycli=zations. 462
- Raddatz, P.** Cyclopentenone derivatives. IX. Enantios=elective routes to brefeldin-A. 474
- Rapic, V.** Contributions to the chemistry of tetrake=tones, III. Synthesis and some reactions of 1,6-bis=(p-hydroxyphenyl)-1,3,4,6-hexanetetrone. 1755
- Rathmann, R.** Configuration and conformation of the nucleoside residues of the nikkomycins. 1216
- Rau, O.** Tetrahydrofuran acids - a new class of com=pounds in human metabolism. 1504
- Rau, O.** Origin of 3,6-epoxyalkanedioic acids in human urine. 1513
- Regitz, M.** Azolides, 7. Phosphonate and phosphate group transfer with pyrazolides. 1641
- Reichardt, C.** Syntheses with aliphatic dialdehydes, XXXVIII. Synthesis and properties of cycloalkylmal=onaldehydes. 649
- Reichelt, I.** Synthesis of 2-siloxy-substituted methyl cyclopropanecarboxylates. 512
- Reichelt, I.** Deprotonation and diastereoselective alkyla=tion of 2-siloxy-substituted methyl cyclopropanecarb=oxylates. 531
- Reichelt, I.** Ring opening reactions of methyl 2- \Rightarrow silyloxycyclopropanecarboxylates to 4-oxoalkanoic acid derivatives. 802
- Reichelt, I.** Flexible and efficient synthesis of methyl 4-oxo-2-alkenoates. 820
- Reichelt, I.** Ring opening of methyl 2-(trimethylsilyl)m=ethylcyclopropanecarboxylate. 828
- Reichenbach, H.** Antibiotics from gliding bacteria, XXII. Biosynthesis of myxopyronin A, an antibiotic from *Myxococcus fulvus*, strain Mx f50. 1088
- Reichenbach, H.** Antibiotics from gliding bacteria, XXIII. Stigmatellin A and B - two novel antibiotics from *Stigmatella aurantiaca* (Myxobacterales). 1883
- Reisch, J.** Studies of the chemistry of natural organic materials. 89. Halogenation reactions of 1,3-dihydr=oxy-10-methyl-9(10H)-acridinone and its ethers - a simple regioselective synthesis of acronyline. 31
- Reissig, H. U.** Synthesis of 2-siloxy-substituted methyl cyclopropanecarboxylates. 512
- Reissig, H. U.** Deprotonation and diastereoselective alkylation of 2-siloxy-substituted methyl cyclopropanecarboxylates. 531
- Reissig, H. U.** Ring opening reactions of methyl 2- \Rightarrow silyloxycyclopropanecarboxylates to 4-oxoalkanoic acid derivatives. 802
- Reissig, H. U.** Flexible and efficient synthesis of methyl 4-oxo-2-alkenoates. 820
- Reissig, H. U.** Ring opening of methyl 2-(trimethylsilyl)=methylcyclopropanecarboxylate. 828
- Ried, W.** Synthesis of new carbimidoyl chlorides and their reaction with nucleophiles. 564
- Ried, W.** Chemistry of dimethyl (1 α ,2 β ,5 β ,6 α ,7 β ,8 β)-3, \Rightarrow 4-dioxotricyclo[4.2.1.0 2,5]nonane-7,8-dicarboxylate. 1109
- Ried, W.** The behavior of (1 α ,2 α ,5 α ,6 α)-3,4-bis(trim=ethylsilyloxy)tricyclo[4.2.1.0 2,5]nona-3,7-diene on treat=ment with oxidative reagents. 1778
- Rinken, M.** The structure of stenothricin - revision of a previous structure assignment. 1672
- Robinson, H.** New sesquiterpene lactones and rosane derivatives from *Trichogonia speciosa*. 162
- Robinson, H.** New sesquiterpene lactones, germacra=nonolides, and eudemanolides from *Wunderlichia mira*=bilis. 228
- Robinson, H.** New germacranolides, heliangolides, and eleananolides from *Cronquistianthus chachapoyensis*. 240
- Robinson, H.** Epoxycannabinolide and diterpenes with a new carbon skeleton from *Villanova titaecaensis*. 250
- Robinson, H.** Heliangolides and trachylobane and villa=novane derivatives from *Viguiera speciosa*. 495
- Robinson, H.** Pseudoguaianolides and other sesquiterp=enes from *Monactis macbridei*. 503
- Rodewald, H.** Chemistry and stereochemistry of iri=doids, IV. Synthesis and x-ray structure analysis of 15-methyl-12-epi-prostaglandin F_{2a}. 761
- Roeben, W.** Cytitol reactions. X. Synthesis of enan=tiomerically pure pseudo- α -D-galactopyranose and pseudo- β -D-mannopyranose. 433
- Romusi, G.** Constituents of *Cupuliferae*, 8. A novel, highly-acylated astragalol from *Quercus ilex* L. 1864
- Romusi, G.** Constituents of *Cupuliferae*, 9. An unusual diester of astragalol with cis- and trans-p-coumaric acid from *Quercus ilex* L. 1867
- Romusi, G.** Constituents of *Boraginaceae*, 7. Anchuso=side-8 and -9: two new triterpene saponins from *Anchusa officinalis* L. 1869
- Roos, M.** Glycosyl imidates, 12. Direct synthesis of O- α - and O- β -glycosyl imidates. 1343
- Rosenberg, D.** 7-Aroyl-1H,7H-s-triazolo[1,2-a]-s-tria=zole-1,3(2H)-diones, a new class of compounds from 5-phenyloxazoles and 4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3, \Rightarrow 5-dione. 641
- Rottegger, S.** Trifluoromethyl-substituted pyrimidines from enamines and trifluoroacetonitrile. 991
- Rubio Encinas, M. J.** Synthesis of heterocyclic com=pounds. XXXVII. Preparation of 4,6-diaryl-1,2-dihy=dro-2-thioxo-3,5-pyridinedicarbonitriles and related compounds. 213
- Ruff, J.** Syntheses of antimicrobial bisationic 2-(phen=oxyphenyl)indoles and -1-benzofurans. 409
- Ruhr, M.** Nef reaction. VI. 4,5-Dihydro-5-(methyl=neamino)-3-furancarboxylates. 223
- Ruhr, M.** Heterocycles from α -nitroolefins, VII. 4,5- \Rightarrow Dihydro-2-methyl-5-(methyleneamino)-3-furancarb=oxylates from α -nitroolefins, acetoacetates, and com=pounds with an active methylene group. 911
- Runsink, J.** Reactions of partially acylated aldohexopy=ranosides, II. Regioselective oxidation of partially acylated aldohexopyranosides with pyridinium chlo=rochromate and a new photochemical method for the preparation of methyl 3,6-dideoxy- α -D-ribo-hexopy=ranoside. 783
- Runsink, J.** Reactions of carboxonium ions of cyclic acetals, VIII. Synthesis of (\pm)-4,5,6,7-tetrahydro-3, \Rightarrow 7-dimethyl-1-benzofuran. 1298
- Rzeszutarska, B.** Synthesis of peptides with α,β -dehy=droamino acids, I. Synthesis of N-(benzyloxycarbo=nyl) and N-(trifluoroacetyl) dipeptides of dehydroala=nine and dehydrophenylalanine. 920
- Saadatmandi, A.** Reaction of diphenylcyclopropenone with allylidenetriphenylphosphoranes. 1989
- Sancassan, F.** Constituents of *Cupuliferae*, 8. A novel, highly-acylated astragalol from *Quercus ilex* L. 1864
- Sancassan, F.** Constituents of *Cupuliferae*, 9. An unu=sual diester of astragalol with cis- and trans-p-coum=aric acid from *Quercus ilex* L. 1867
- Sanida, C.** Application of N-trityl amino acid 1-benzo=triazolyl esters in peptide synthesis. 1308
- Sarstedt, B.** Intramolecular addition of carbanions to anthraquinones. 306
- Sauer, M.** [2,2](2,7)Anthracenophane: synthesis and conformational studies. 615
- Sauer, M.** Cycloarenes, a new class of aromatic com=pounds. IV. Attempts to synthesize cyclo[d.e.e.d.e.e.=d.e.e.]nonakisbenzene and cyclo[d.e.d.e.d.e.d.e.]de=cakisbenzene. 742
- Schaefer, H.** Synthesis of 4-aminocinnolines from (arylhidrazono)(cyano)acetic acid derivatives. 1390
- Schanbacher, U.** Syntheses of peptide alkaloids, IX. Amino acids and peptides, XLVI. Total synthesis of mucronin B. 1205
- Scharf, H. D.** Diastereoselective synthesis of (1RS)- \Rightarrow endo-brevicomin. 147
- Scharf, H. D.** Reactions of partially acylated aldohexo=pyranosides, II. Regioselective oxidation of partially acylated aldohexopyranosides with pyridinium chlo=rochromate and a new photochemical method for the preparation of methyl 3,6-dideoxy- α -D-ribo-hexopy=ranoside. 783

- Scharf, H. D.** Reactions of carboxonium ions of cyclic acetals, VIII. Synthesis of (\pm)-4,5,6,7-tetrahydro-3,=7-dimethyl-1-benzofuran. 1298
- Scheuer, R.** Asymmetric synthesis via heterocyclic intermediates, XXIII. Studies of the enantioselective synthesis of α -alkyl- α -(2-furyl)glycines by alkylation of 3-(2-furyl)-3,6-dihydro-2H-1,4-oxazin-2-ones chirally substituted at C-6. 939
- Schiebel, H. M.** Syntheses with nucleic acid constituents, X. Mass spectrometry of nucleotides, VII. Synthesis of deoxyoligonucleotide linker fragments for genetic engineering using improved preparative and analytical techniques. 835
- Schildknecht, H.** Synthesis of the first leaf movement factor from *Mimosa pudica* L. 1230
- Schilling, G.** Dehydrogenation reactions with gallic acid esters. 929
- Schilling-Pindur, A.** Preparation of sulfonioindenides. 552
- Schinzel, E.** Naphthylenedi(heteroarenes), III. Synthesis and spectroscopic behavior of 2,2'-naphthylenedi-benzazoles. 1129
- Schlimme, E.** Synthesis and conformational analysis of some 5'-homoadenosine derivatives. 98
- Schlimme, E.** Syntheses of 5'-capped oligoribonucleotides. 867
- Schmalle, H.** Configuration and conformation of the nucleoside residues of the nikkomycins. 1216
- Schmeda-Hirschmann, G.** Heliangolides and trachylobane and villanovane derivatives from *Viguiera speciosa*. 495
- Schmidt, D.** Albomycins, IV. Isolation and total synthesis of (N⁵-acetyl-N⁵-hydroxy-L-ornithyl)(N⁵-acetyl-N⁵-hydroxy-L-ornithyl)-N⁵-acetyl-N⁵-hydroxy-L-ornithine. 1434
- Schmidt, J.** Properties of an (aryliothiomethylene)cyclohexanone. 576
- Schmidt, R. R.** Glycosyl imidates, 10. Glycosyl phosphates from glycosyl trichloroacetimidates. 680
- Schmidt, R. R.** Glycosyl imidates, 12. Direct synthesis of O- α - and O- β -glycosyl imidates. 1343
- Schmidt, R. R.** Glycosyl imidates, 13. Application of the trichloroacetimidate procedure to 2-azidoglucose and 2-azidogalactose derivatives. 1826
- Schmidt, U.** Syntheses of peptide alkaloids, IX. Amino acids and peptides, XLVI. Total synthesis of mucronin B. 1205
- Schoellkopf, U.** Synthesis and biological activities of the antibiotic B 371 and its analogs. 600
- Schoellkopf, U.** Synthesis with α -metalated isocyanides. LIII. Synthesis of methyl 2,3-epoxy-2-isocyanatoalkanoates. 608
- Schoellkopf, U.** Asymmetric synthesis via heterocyclic intermediates, XXIII. Studies of the enantioselective synthesis of α -alkyl- α -(2-furyl)glycines by alkylation of 3-(2-furyl)-3,6-dihydro-2H-1,4-oxazin-2-ones chirally substituted at C-6. 939
- Schoen, N.** Synthesis and reactions of some pyrido[3,2-g]quinolines (1,8-diazaanthracenes). 133
- Schoen, N.** 1-Aza- and 1,9-diazatryptacenes. 381
- Schoen, N.** 5,10-Bridged pyrido[3,2-g]quinolines via [4+2] cycloaddition of dienophiles to pyrido[3,2-g]quinolines. 877
- Schoenberger, G.** Chelating vesicles made from N,N'-dihexadecyl-1,2-ethanediamine-N',N'-diacetic acid. 1634
- Scholz, D.** New synthetic methods. 9. S-Alkyl 4-me-thylbenzenethiosulfonates, excellent reagents for α -thiolation of cyclic ketones. 259
- Scholz, D.** New synthetic methods. 10. β -Keto sulfones as ethylene carbanion equivalents: the synthesis of unsaturated carboxylic acids. 264
- Schomburg, D.** 4-Imidazolidinones from nitrones and isocyanides. Molecular structure of 5-tert-butyl-1,2,=2-trimethyl-3-(2,4,6-tribromophenyl)-4-imidazolidinone. 1685
- Schramm, G.** Antibiotics from basidiomycetes, XX. Synthesis of strobilurin A and revision of the stereochemistry of natural strobilurins. 1616
- Schroeder, G.** Crown ethers with triose and pentose structural units. 1036
- Schroeder, G.** A contribution to the structural assignment of positional isomers of bis-galacto and bis-manno crown ethers. 1046
- Schulten, H. R.** Syntheses with nucleic acid constituents, X. Mass spectrometry of nucleotides, VII. Synthesis of deoxyoligonucleotide linker fragments for genetic engineering using improved preparative and analytical techniques. 835
- Schumann, D.** Synthesis of the Lycopodium alkaloid rac-luciduline from hexahydro-7-methylquinoline. 1519
- Schumann, I.** 7-Aroyl-1H,7H-s-triazolo[1,2-a]-s-triazole-1,3(2H)-diones, a new class of compounds from 5-phenyloxazoles and 4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3,=5-dione. 641
- Schwalbe, B.** Antibiotics from basidiomycetes, XX. Synthesis of strobilurin A and revision of the stereochemistry of natural strobilurins. 1616
- Schwartz, W.** 1,6-Anhydrofuranoses, XV. Competitive preparation of 1,6:2,5- and 1,6:3,5-dianhydro- α -L-gulofuranoses, ring opening of 1,6:3,5-dianhydro- α -L-gulofuranose. 1597
- Schwarz, K.** Syntheses of thiazolo- and [1,3]thiazino[1,=2,4]triazinones. 1302
- Schwickerath, W.** Aminoethynyl metalations. 13. Synthesis and reactions of 3-aminopropylamides. 85
- Schwoebel, A.** Chemistry of reactive cations derived from sulfur dioxide analogs. IX. Reactions with aliphatic carbodiimides. 900
- Schwoebel, A.** Chemistry of reactive cations derived from sulfur dioxide analogs. X. Reaction with aromatic carbodiimides - synthesis of benzothiadiazines. 904
- Seebach, D.** Enantiomerically pure synthons from branched malates (correction). 407
- Seela, F.** ara-7-Deazaxanthosine - a xanthine nucleoside with a stable N-glycosylic bond. 273
- Seela, F.** The (2' \rightarrow 5')- and (3' \rightarrow 5')-tubercydilyl tubercidins - synthesis via phosphite triester and studies of secondary structure. 692
- Seela, F.** Synthesis and furanoside/pyranoside isomerization of 7-deaza-2'-deoxy-7-methylguanosine. 708
- Seela, F.** 7-(β -D-Arabinofuranosyl)-2,4-dichloro-7H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine - synthesis, selective displacement of halogen, and effect of glyconic protecting groups on the reactivity of the aglycon. 722
- Seela, F.** Synthesis of 2'-deoxyribofuranosides of 7H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine: effect of the C-2 substituents on the fluorescence. 1719
- Seela, F.** Anomers of tubercidin derivatives with 2-methylthio and N⁴-(Δ^2 -isopentenyl) residues. 1972
- Seidenspinner, H. M.** Reactions with isocyanides. Synthesis of dark-blue dyes from 1,4-quinones and aryl isocyanides. 1003
- Seliger, H.** Syntheses with nucleic acid constituents, X. Mass spectrometry of nucleotides, VII. Synthesis of deoxyoligonucleotide linker fragments for genetic engineering using improved preparative and analytical techniques. 835
- Seoane, C.** Synthesis of heterocyclic compounds. XXXVII. Preparation of 4,6-diaryl-1,2-dihydro-2-thioxo-3,5-pyrimidinedicarbonitriles and related compounds. 213
- Sheldrick, W. S.** Antibiotics from gliding bacteria. XVIII. The absolute configuration of myxalamide A and B. 78
- Sheldrick, W. S.** Lactonic constituents of *Angelica glauca*. 888
- Shen, Z.** Diastereoselective synthesis of (1R)-endo-brevicomine. 147
- Siemanowski, W.** Synthesis and properties of 2,2'-bipyridin-3-ols and -3,3'-diols. 1731
- Siewert, G.** Syntheses with nucleic acid constituents, X. Mass spectrometry of nucleotides, VII. Synthesis of deoxyoligonucleotide linker fragments for genetic engineering using improved preparative and analytical techniques. 835
- Simchen, G.** Sulfosilylation of carbonyl compounds and trimethylsilyl ether ethers with trimethylsilyl chlorosulfonate. 39
- Simmerl, R.** 4H-1,3,5-Oxadiazines and 4H-1,3,5-thiadiazines from cyanamides and perhalo ketones and thio ketones. 982
- Sinnwell, V.** Conformational analysis, XXIV. Determination of the conformations of tri- and tetrasaccharide sequences of N-glycoproteins. Problem of the (1 \rightarrow 6)-glycosidic bond. 951
- Sinnwell, V.** Albomycins, II. Absolute configuration of the deferi form of the albomycins. 1408

- Sohar, P.** Reactions of uracils, 4. Some aspects of the chemistry of pyrido[2,3-d]pyrimidines. A novel s-triazolo[4,3:1,6]pyrido[2,3-d]pyrimidine. 1653
- Soto, J. L.** Synthesis of heterocyclic compounds. XXXVII. Preparation of 4,6-diaryl-1,2-dihydro-2-thioxo-3,5-pyridinedicarbonitriles and related compounds. 213
- Speh, P.** Orthoamides. XI. Preparation of 1,1,2,3,3-penta-substituted and 1,1,2,2,3,3-hexa-substituted guanidinium salts and 1,1,2,3,3-pentaalkylguanidines. 108
- Spittler, G.** Piperine - an example of an individually different (polymorphic) metabolism of an omnipresent nutritional component. 1319
- Spittler, G.** Tetrahydrofuran acids - a new class of compounds in human metabolism. 1504
- Spittler, G.** Origin of 3,6-epoxyalkanedioic acids in human urine. 1513
- Staab, H. A.** Cycloarenes, a new class of aromatic compounds. III. Studies towards the synthesis of cyclo[d.e.e.d.e.d.e.d.e.]decaakisbenzene (correction). 408
- Staab, H. A.** [2,2](7,7)Anthracenophane: synthesis and conformational studies. 615
- Staab, H. A.** Cycloarenes, a new class of aromatic compounds. IV. Attempts to synthesize cyclo[d.e.d.e.d.e.d.e.]nonakisbenzene and cyclo[d.e.d.e.d.e.d.e.]decaakisbenzene. 742
- Stanoeva, E.** Reactions of glutaric and homophthalic anhydrides with imidates, imidoyl chlorides, and 1-chloroquinoline. 389
- Steckhan, E.** Oxidative deblocking of the 4-methoxybenzyl thioether protecting group: application to the directed synthesis of polycystinyl peptides. 1563
- Steffan, B.** Antibiotics from Basidiomycetes, XIX. Naematolin and naematolone, two caryophyllane derivatives from cultures of *Hypholoma species* (Agaricales). 1332
- Steffan, B.** Antibiotics from basidiomycetes, XX. Synthesis of strobilurin A and revision of the stereochemistry of natural strobilurins. 1616
- Steglich, W.** Antibiotics from Basidiomycetes, XIX. Naematolin and naematolone, two caryophyllane derivatives from cultures of *Hypholoma species* (Agaricales). 1332
- Steglich, W.** Antibiotics from basidiomycetes, XX. Synthesis of strobilurin A and revision of the stereochemistry of natural strobilurins. 1616
- Steker, H.** Synthesis of 2'-deoxyribofuranosides of 7H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidine: effect of the C-2 substituents on the fluorescence. 1719
- Stetter, H.** Compounds with Urotropin structure, LX. Orthoaxalic and orthocarboxylic acid derivatives with adamantane structure. 1577
- Stoffregen, A.** Intramolecular addition of carbanions to anthraquinones. 306
- Stoppa, H.** Metal complexes with tetrapyrrole ligands, XXXV. Synthesis of further more or less sterically hindered 5,15-dialkylcycloaethylporphodimethenes by reductive alkylation of octaethylporphyrinatozinc. 1259
- Straehle, J.** Synthesis and structure of cyano(dihydrodi-benzo[b,i][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecinato)cobalt(III). 1791
- Stumpp, M.** Glycosyl imidates, 10. Glycosyl phosphates from glycosyl trichloroacetimidates. 680
- Sucrow, W.** Enehydrazines, 37. Synthesis of a pyrazole analog of 7-aminotosene. 1711
- Suranyi, M.** Synthesis of the pterocarpan constituents of *Swartzia laevis*. 127
- Sutter, M. A.** Enantiomerically pure synthons from branched malates (correction). 407
- Szabo, B.** Synthesis of the pterocarpan constituents of *Swartzia laevis*. 127
- Takase, K.** Multistep reversible redox systems, XXXIX. Isomeric diazulenyls: UV/VIS spectroscopy, voltammetry, and HMO energies. 1952
- Tauer, M. L.** Synthesis of new carbimidoyl chlorides and their reaction with nucleophiles. 564
- Thielert, K.** 7-Aroyl-1H,7H-s-triazolo[1,2-a]s-triazole-1,3(2H)-diones, a new class of compounds from 5-phenylloxazolones and 4-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3,5-dione. 641
- Thiemeyer, H.** Lithium enolates of carbohydrates, 2. Axial α -C-methylation and -hydroxymethylation of carbohydrate uloses. 1094
- Todaro, L. J.** Reactions of 1,4-pentadien-3-ones, 22. Synthesis and structure of the epimers of 3,5-diaryl-4-hydroxy-1,4-thiazinane 1,1-dioxides. 1013
- Toepert, M.** Syntheses with nucleic acid constituents, X. Mass spectrometry of nucleotides, VII. Synthesis of deoxyribonucleotide linker fragments for genetic engineering using improved preparative and analytical techniques. 835
- Unger, F. M.** Synthons of oligosaccharides, LII. Synthesis of disaccharides from 3-deoxy-D-manno-2-oxulosonic acid (KDO) and D-glucosamine. 1270
- Unger, F. M.** Synthons of oligosaccharides, LIII. Synthesis of trisaccharides containing 3-deoxy-D-manno-2-oxulosonic acid (KDO). 1288
- Voelter, W.** Kinetics, catalysis, and mechanism of the secondary reaction in the final phase of the formose reaction. 623
- Voelter, W.** Stereospecific syntheses of D-ossamine and D-tolyposamine. 636
- Voges, K. P.** Conformation of Boc-L-Ala-Aib-L-Ala-OMe in the crystal and in solution. 1117
- Von Deyn, W.** Cyclitol reactions. X. Synthesis of enantiomerically pure pseudo- α -D-galactopyranose and pseudo- β -D-mannopyranose. 433
- Von Schnering, H. G.** Structure of the 1:1 adducts of aryl isocyanides to 4-benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione and their products with nucleophiles. Novel rearrangements of 5,5-disubstituted 4-methylene-furan-2,3-diones. 1137
- Vowinkel, E.** A new method for the degradation of anthocyanidins, flavones, chalcones, and coumarins. 401
- Vowinkel, E.** The red membrane pigments of the peat moss *Sphagnum rubellum*. 1024
- Wagner, P.** Synthesis and carbon-13 NMR spectroscopic studies of bridgehead-substituted endo-bicyclo[3.3.1]nonan-3-ols and oxadamantanes. 1981
- Wahner, J. U.** Chemistry of amino oximes, XVIII. The cyclocondensation of (E)- β -(chloroacetyl)amino-propionophenone oxime derivatives. 1696
- Wallmeyer, M.** New sesquiterpene lactones and rosane derivatives from *Trichogonia species*. 162
- Walz, B.** A contribution to the structural assignment of positional isomers of bis-galacto and bis-manno crown ethers. 1046
- Wamhoff, H.** Reactions of uracils, 4. Some aspects of the chemistry of pyrido[2,3-d]pyrimidines. A novel s-triazolo[4,3:1,6]pyrido[2,3-d]pyrimidine. 1653
- Wanja, U.** Metalloporphyrins in polymeric matrices, micelles, and vesicles, V. 5-(1-Methyl-4,4'-bipyridinium-1-yl)octaethylporphyrin dichloride, a meso-viologenporphyrinate. 426
- Wanner, K. T.** Benzothiazoles by carbon-carbon cleavage of α -(2-nitrophenyl)thio ketones. 1100
- Wanner, K. T.** Pyrans, 100. 5,6-Dihydro-2H-pyran-3-(4H)-one as a synthon for pyran-annulated heterocyclic compounds. 1759
- Wasmuth, D.** Enantiomerically pure synthons from branched malates (correction). 407
- Wasmuth, U.** Trifluoromethyl-substituted pyrimidines from enamines and trifluoroacetone. 991
- Weber, B.** Albozymcins, II. Absolute configuration of the deferri form of the albozymcins. 1408
- Wegner, P.** Synthesis of further eremophilane derivatives. 1785
- Weinges, K.** Chemistry and stereochemistry of iridoids, IV. Synthesis and x-ray structure analysis of 15-methyl-12-epi-prostaglandin F_{2b}. 761
- Weiser, W.** Reactions of enolic sugar derivatives, XVI. Synthesis of a diastereotopic proton probe [(Z)-3,7-anhydro-1,2-dideoxy-D-gluc-oct-2-enitol] for α - and β -D-glucosidases. 1078
- Weiser, W.** Reactions of enolic sugar derivatives, XVI. Synthesis of a diastereotopic proton probe [(Z)-3,7-anhydro-1,2-dideoxy-D-gluc-oct-2-enitol] for α - and β -D-glucosylases (correction). 1626
- Weiss, M. M.** Polyhydroxyamino compounds via diene synthesis with nitroso compounds. IX. trans-6-Azido-1,3-cyclohexadien-5-ol as educt for the synthesis of conduridiamine and streptomycin isomers. 203
- Weissmueller, J.** Synthesis of the methyl ether of cardenolide-derived methylreductive acid starting from D-glucose. 66
- Welzel, P.** Properties of an (aryliothiomethylene)cyclohexanone. 576
- Wendisch, D.** Constituents of Boraginaceae, 7. Anchusoside-8 and -9: two new triterpene saponins from *Anchusa officinalis* L. 1869

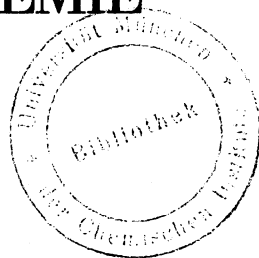
- Wieczorek, P.** Synthesis of peptides with α,β -dehydroamino acids. I. Synthesis of N-(benzyloxycarbonyl) and N-(trifluoroacetyl) dipeptides of dehydroalanine and dehydrophenylalanine. 920
- Wiesler, M.** Chemistry of nitrosamines. IV. Syntheses of α -C-functionalized N-nitrosodialkylamines: esters and ethers of 1-[(alkyl)(nitroso)amino]alcohols. 1468
- Wiesler, M.** Syntheses of α -C-functionalized N-nitrosodialkylamines: esters of [(alkyl)(nitro)amino]methanol and 1-[(alkyl)(nitro)amino]ethanol. 1494
- Winkeler, H. D.** Synthesis and furanoside/pyranoside isomerization of 7-deaza-2'-deoxy-7-methylguanosine. 708
- Winkelmann, G.** Iturin A: structure and derivatives of a peptidolipid with a high content of C₁₆-iturinic acids. 854
- Winter, W.** Conformation of Boc-L-Ala-Aib-L-Ala-OMe in the crystal and in solution. 1117
- Winter, W.** Configuration and conformation of the nucleoside residues of the nikkomycins. 1216
- Winterfeldt, E.** Cyclopentenone derivatives. VII. The stereoselective synthesis of brefeldin precursors. 450
- Winterfeldt, E.** Cyclopentenone derivatives. VIII. Reactions with acetoxycyclopentenones, brefeldin-A cyclizations. 462
- Winterfeldt, E.** Cyclopentenone derivatives. IX. Enantioselective routes to brefeldin-A. 474
- Witzel, H.** Synthesis and properties of 2,2'-bipyridin-3-ols and -3,3'-diols. 1731
- Wobig, D.** Thiazole derivatives. VI. Synthesis of thiazolo[4,5-d]-v-triazin-7(6H)-ones. 1994
- Wolf, B.** A new method for the degradation of anthocyanidins, flavones, chalcones, and coumarins. 401
- Wolf, H.** Dehydrogenation reactions with gallic acid esters. 929
- Wolff, H. P.** Syntheses of antimicrobial bis-cationic 2-(phenoxyphenyl)indoles and -1-benzofurans. 409
- Wolter, B.** Dehydrogenation reactions with gallic acid esters. 929
- Wray, V.** New constituents of *Levisticum officinale* Koch. 397
- Yamamura, H.** Reactions of 1,4-pentadien-3-ones. 22. Synthesis and structure of the epimers of 3,5-diaryl-4-hydroxy-1,4-thiazinane 1,1-dioxides. 1013
- Yassin, S.** Reactions with 2-methyl- and 2-styryl-4-thiochromones. 186
- Yassin, S.** Carbonyl and thiocarbonyl compounds: reactions of 4-chloroxanthione with diazoalkanes and compounds containing active hydrogen. 191
- Yassin, S.** Reactions of 4-chloro-9H-xanthen-9-thione with tetrachloro-o-benzoquinone. 196
- Yun, K. Y.** Syntheses with aliphatic dialdehydes, XXXVIII. Synthesis and properties of cycloalkylmalonaldehydes. 649
- Zahrn, M.** Reactions with 2-methyl- and 2-styryl-4-thiochromones. 186
- Zdero, C.** New sesquiterpene lactones and rosane derivatives from *Trichogonia* species. 162
- Zdero, C.** New germacranolides, heliangolides, and elemanolides from *Cronquistianthus chachapoyensis*. 240
- Zdero, C.** Epoxycannabinolide and diterpenes with a new carbon skeleton from *Villanova titicaensis*. 250
- Zdero, C.** Heliangolides and trachylobane and villanovane derivatives from *Viguiera* species. 495
- Zdero, C.** Pseudoguaianolides and other sesquiterpenes from *Monactis macbridei*. 503
- Zechlin, L.** Antibiotics from Basidiomycetes, XIX. Naematolin and naematolone, two caryophyllane derivatives from cultures of *Hypholoma* species (Agaricales). 1332
- Zeid, I.** Reactions with 2-methyl- and 2-styryl-4-thiochromones. 186
- Zeid, I.** Carbonyl and thiocarbonyl compounds: reactions of 4-chloroxanthione with diazoalkanes and compounds containing active hydrogen. 191
- Zeid, I.** Reactions of 4-chloro-9H-xanthen-9-thione with tetrachloro-o-benzoquinone. 196
- Ziegler, E.** Structure of the 1:1 adducts of aryl isocyanides to 4-benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione and their products with nucleophiles. Novel rearrangements of 5,5-disubstituted 4-methylene-furan-2,3-diones. 1137
- Zorzin, C.** Antibiotics from gliding bacteria, XXIII. Stigmatellin A and B - two novel antibiotics from *Stigmatella aurantiaca* (Myxobacteriales). 1883

LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

JAHRGANG 1984 · HEFT 11 · SEITE 1759 – 1882

Dieses Heft wurde am 12. November 1984 ausgegeben



Pyrane, 100¹⁾

5,6-Dihydro-2*H*-pyran-3(4*H*)-on als Baustein zur Synthese pyrananellierter Heterocyclen

Fritz Eiden* und Klaus Th. Wanner

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München,
Sophienstraße 10, D-8000 München 2

Eingegangen am 14. Februar 1984

Während 5,6-Dihydro-2*H*-pyran-3(4*H*)-on (**3**) sich mit *ortho*-substituierten Phenylcarbonylverbindungen nur in Einzelfällen regioselektiv zu pyrananellierten Heterocyclen umsetzt – z. B. zum Pyrano[2,3-*b*]chinolin **7c** –, gelingt das besser mit dem aus **3** hergestellten Enamin **15d**, dem Silylenolether **18** und dem daraus gewonnenen Lithiumenolat **14**. Diese Pyranderivate mit 2,3- oder 3,4-Doppelbindungen eignen sich zur gezielten Darstellung von 2- oder 4-substituierten 3-Pyranonen – z. B. **2**, **21a**, **21b**, **23a–c**, **26a–c**, **31a–c**, **32** sowie **35a–c** – und von Pyrano[3,2-*b*]- oder -[3,4-*b*]chinolinen, -chinolonen, -chromonen und -thiochromonen **6a**, **30a–c** und **38a–d**.

Pyrans, 100¹⁾. – 5,6-Dihydro-2*H*-pyran-3(4*H*)-one as a Building Unit for the Synthesis of Pyran-annulated Heterocyclic Compounds

Only in a few cases 5,6-dihydro-2*H*-pyran-3(4*H*)-one (**3**) reacts regioselectively with *ortho*-substituted phenylcarbonyl compounds to form pyran-annulated heterocyclic compounds like the pyrano[3,2-*b*]quinoline **7c**. Better results are obtained in reactions involving the enamine **15d** derived from **3**, the silyl enol ether **18** and the lithium enolate **14** derived from **18**. These pyran derivatives with 2,3- or 3,4-double bonds are well suited for successful synthesis of 2- or 4-substituted 3-pyranones such as **2**, **21a**, **21b**, **23a–c**, **26a–c**, **31a–c**, **32**, and **35a–c**. They also allow to synthesize pyrano[3,2-*b*]- or -[3,4-*b*]quinolines, -quinolones, -chromones, and -thiochromones **6a**, **30a–c**, **38a–d**.

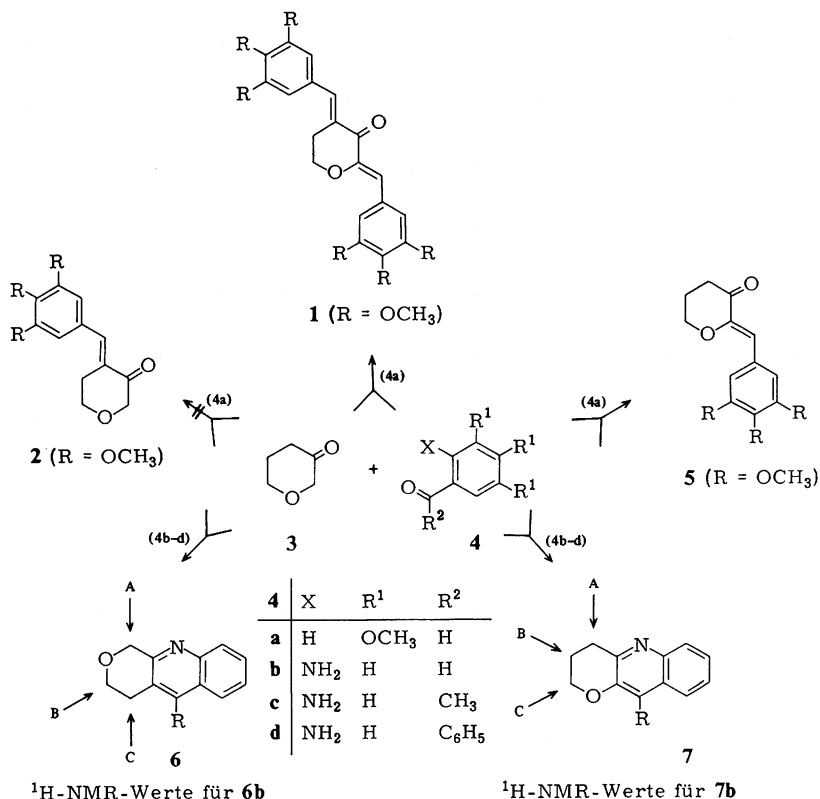
Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Struktur-Wirkungsbeziehungen bei pyrananellierten Heterocyclen haben wir geprüft, ob sich 5,6-Dihydro-2*H*-pyran-3(4*H*)-on²⁾ (**3**) zur Darstellung solcher Systeme verwenden läßt und ob sich geeignete Syntheseverfahren regioselektiv führen lassen.

Liebigs Ann. Chem. 1984, 1759–1777

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984
0170–2041/84/1111–1759 \$ 02.50/0

Reaktionen mit 5,6-Dihydro-2H-pyran-3(4H)-on

Wir haben zunächst Reaktionen von **3** mit aromatischen Aldehyden, Aminoaldehyden und Aminoketonen untersucht. Mit Trimethoxybenzaldehyd (**4a**) entstand, je nach Art der zugesetzten Base, bevorzugt die 2,4-Bis(yliiden)-Verbindung **1** oder das 2-Yliiden-Derivat **5**; mit 2-Aminobenzaldehyd (**4b**) oder 2-Aminoacetophenon **4c** erhielten wir Gemische der Pyrano[3,4-*b*]- und -[3,2-*b*]chinoline **6a** und **7a** bzw. **6b** und **7b**; nach Reaktion mit 2-Aminobenzophenon (**4d**) dagegen isolierten wir ausschließlich das [2,3-*b*]-Isomer **7c**.



¹H-NMR-Werte für **6b**

	δ (J[Hz])
A	4.93 (s)
B	4.07 (d, J = 5.5)
C	2.97 (t, J = 5.5)

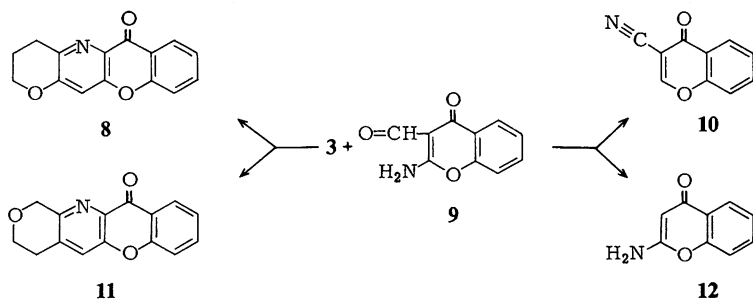
¹H-NMR-Werte für **7b**

6	R	7	δ (J[Hz])
a	H	a	A 3.15 (t, J = 6.5)
b	CH ₃	b	B 1.7-2.3 (m)
	C ₆ H ₅	c	C 4.25 (t, J = 5)

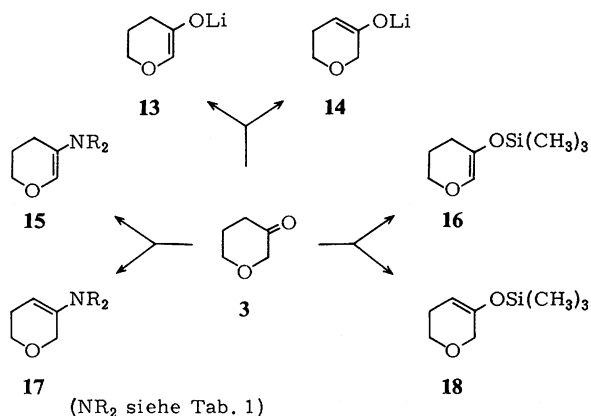
Die [3,4-*b*]- und die [3,2-*b*]-Isomere **6** bzw. **7** lassen sich ¹H-NMR-spektroskopisch gut unterscheiden.

Wenig zufriedenstellend verliefen Umsetzungen von **3** mit 2-Amino-3-chromon-carbaldehyd (**9**). Mit Kaliumhydroxid/Ethanol entstand – in Umkehrung der Synthese

von **9**³⁾ – das 3-Carbonitril **10**⁴⁾. Nach Zusatz von Salzsäure ließ sich nur das 2-Aminochromon **12**⁵⁾ isolieren, und erst beim Einsatz von Diazabicyclononen (DBN) erhielten wir das Kondensationsprodukt **11** (14%) und daneben ein Gemisch von **11** und **8**.



Nach diesen unbefriedigenden Ergebnissen versuchten wir, die Pyran-Derivate **13** – **18** möglichst regioselektiv darzustellen. Diese sollten dann mit elektrophilen und zur Cyclisierung geeigneten Reagenzien umgesetzt werden.







Enamine

Bei Umsetzungen von **3** mit den sekundären Aminen **19a** – **d** nach bekanntem Verfahren⁶⁾ entstanden, je nach Amin, unterschiedliche Gemische der Enamine **15** und **17**.

Die Isomenverhältnisse der Enamine lassen sich mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektren feststellen, und zwar durch Vergleich der Integrale des Olefin-Signals im Spektrum von **15** und eines OCH₂-Signals im Spektrum von **17** (siehe Tab. 1 und Experimenteller Teil). Demnach entstehen mit Piperidin und Morpholin Enamingemische, die im wesentlichen aus **15b** bzw. **15d** bestehen und so für die Synthese brauchbar sind⁷⁾. Umsetzungen von **15d** (+ 9% **17d**) mit dem Trimethoxybenzaldehyd (**4a**) führten jedoch zu keinem isolierbaren Reaktionsprodukt. Nach der Reaktion mit 4-Nitrobenzaldehyd (**20b**) erhielten wir dagegen das 2-(4-Nitrobenzyliden)pyranon **21b** in 27proz. Ausbeute. Daneben ließ sich eine geringe Menge einer Substanz isolieren, die sich als das be-

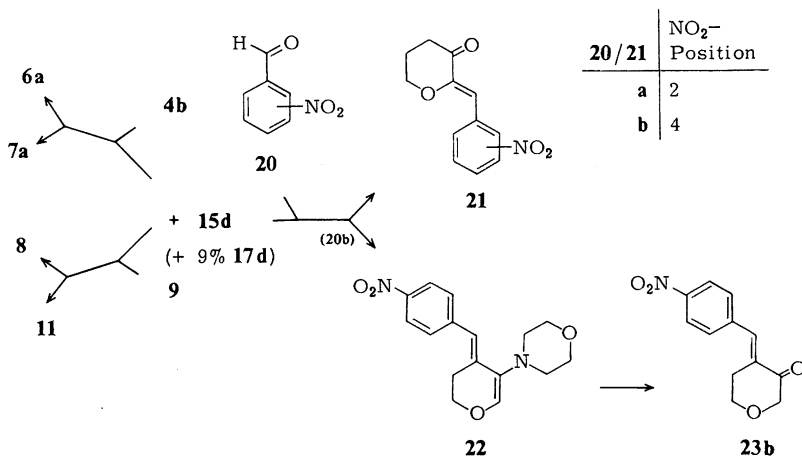
Tab. 1. Umsetzungen von **3** mit den Aminen **19a-d** zu den Enaminen **15a-d** und **17a-d** (Enaminverhältnisse). Die Verhältniswerte wurden nach Destillation ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt.

19a-d	15a-d	17a-d
a 	a (64)	a (36)
b 	b (92)	b (8)
c 	c (60)	c (40)
d 	d (91)	d (9)

a) ¹H-NMR-Verschiebungen (δ -Werte) für **15d** bzw. **17d**.

merkenswert stabile 4-Nitrobenzyliden-Enamin **22** identifizieren ließ, und die mit Salzsäure zum 4-(4-Nitrobenzyliden)tetrahydropyranon **23b** hydrolysiert werden konnte. Bei Umsetzung von **15d** (+ 9% **17d**) mit 2-Nitrobenzaldehyd (**20a**) erhielten wir das 2-Nitrobenzyliden-Derivat **21a** in nur noch 2proz. Ausbeute. Nach Reaktion von **15d** (+ 9% **17d**) mit 2-Aminobenzaldehyd (**4b**) ließ sich das Pyrano[3,2-*b*]chinolin **7a** in 11proz. Ausbeute isolieren, daneben erhielten wir aber auch 5% des Isomers **6a**.

Auch das Chromon **9** reagierte mit dem Enamingemisch **15d/17d**; neben dem [3,2-*b*]-Isomer **8** (nach Isolierung 6%) ließ sich **11** dünnstschichtchromatographisch nachweisen.

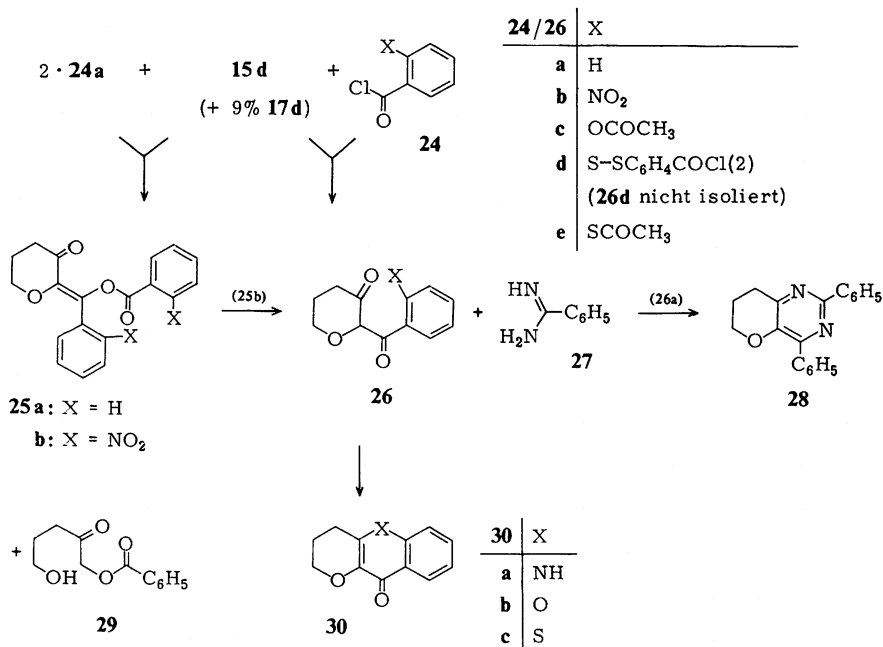


Bessere Ergebnisse wurden bei der Reaktion von **15d/17d** mit Benzoylchlorid (**24a**) erzielt. Nach säulenchromatographischer Reinigung und Destillation erhielten wir in 29proz. Ausbeute das in 2-Stellung substituierte Pyranon **26a**; daneben war das 4-Benzoylpyranon nur noch durch ein schwaches Signal bei $\delta = 4.23$ im ¹H-NMR-

Spektrum nachweisbar. Erwartungsgemäß reagierte die β -Dicarbonylverbindung **26a** mit Benzamidin (**27**) zum Pyranopyrimidin **28**.

Nach der Reaktion von **15d/17d** mit einem größeren Überschuß **24a** bei höherer Temperatur isolierten wir zwei kristalline Substanzen. Spektren und Analysen zufolge ließen sich die Verbindungen als Enolester des 2-Benzoylpyranons **25a**, sowie als Benzoessäureester **29** des 1,5-Dihydroxy-2-pentanons identifizieren. Die Bildung von **29** kann man sich durch Einwirkung eines Benzoat-Ions auf das protonierte Enamin **15d** vorstellen, wobei der Angriff des Anions in 2-Stellung erfolgt.

Das Gemisch **15d/17d** reagierte mit der zweifachen Menge 2-Nitrobenzoylchlorid (**24b**) zum Enolester **25b** (56%). Vorsichtige Hydrolyse führte dann zum 2-Acylpyranon **26b**.



Nach Reaktion von Acetylsalicylsäurechlorid (**24c**) mit dem **15d/17d**-Gemisch ließ sich das 2-Acylpyranon **26c** rein gewinnen; die Umsetzung von Acetylthiosalicylsäurechlorid (**24e**) mit **15d/17d** führte dagegen zu keinem isolierbaren Reaktionsprodukt. Bei Reaktion mit dem Disulfid **24d** erhielten wir jedoch nach Säulenchromatographischer Trennung eine Substanz, die sich als Benzothiopyrano[3,2-*b*]pyran **30c** identifizieren ließ; hier hat wahrscheinlich die Disulfidgruppe eines zuerst gebildeten (nicht isolierten) 2-Acyl-Derivates – des Enamins von **26d** – mit der Enamindoppelbindung reagiert⁸⁾.

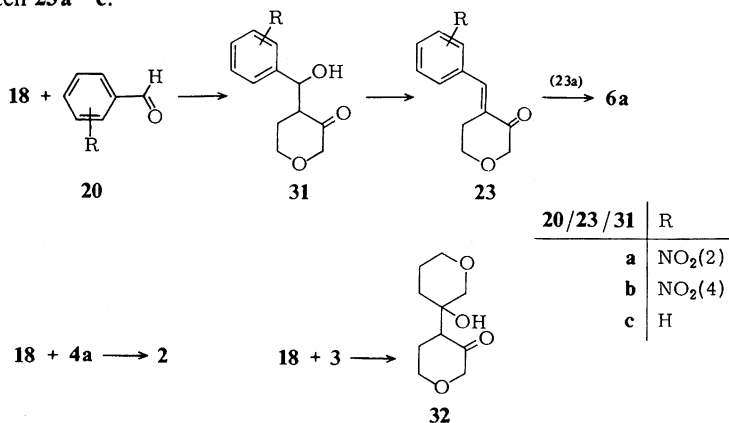
Es gelang dann auch, die 2-Acylpyranone **26b** und **26c** zu cyclisieren: **26b** ließ sich durch Reduktion mit Zinn(II)-chlorid in das Pyrano[3,2-*b*]chinolon **30a** überführen, **26c** bildete mit methanolischer Chlorwasserstofflösung das Pyrano[3,2-*b*]benzopyranon **30b**.

Silylenolether

In Analogie zu einer von *House*⁹⁾ angegebenen Methode erhitzen wir **3** mit Trimethylsilylchlorid und Triethylamin in Dimethylformamid. Nach 45 Stunden war ein Gemisch der isomeren Silylenolether **16** und **18** im Verhältnis 31 : 69 entstanden. Damit war jedoch die Gleichgewichtslage noch nicht erreicht, bei längerem Erhitzen nahm der Anteil an **16** zu. Die Analyse gelingt eindeutig ¹H-NMR-spektroskopisch mit Hilfe der Olefinsignale von **16** ($\delta = 6.27$, t) und **18** ($\delta = 4.78 - 5.05$, m). Im Gegensatz zu der thermodynamisch kontrollierten Reaktionsführung entstand nach Austausch von Dimethylformamid durch das niedriger siedende Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ausschließlich **18** in 79proz. Ausbeute¹⁰⁾.

Erhitzen von **18** in Dimethylformamid unter Zusatz von Triethylammoniumchlorid führte in zunehmendem Maße zur Bildung von **16**. Bei Silylierung von **3** entsteht demnach zunächst kinetisch kontrolliert der Silylenolether **18**, der sich dann unter thermodynamischen Bedingungen in **16** umlagert.

Nach Reaktion von **18** mit den Aldehyden **20a-c** unter Zusatz von Titan(IV)-chlorid erhielten wir die erwarteten Aldoladdukte **31a-c** (dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge lag nach der Reinigung von **31b** nur ein Diastereomer vor). Erhitzen von **31a-c** in Benzol/4-Toluolsulfonsäure (für **31c** Polyphosphorsäure) führte zu den Benzyliden-Derivaten **23a-c**.



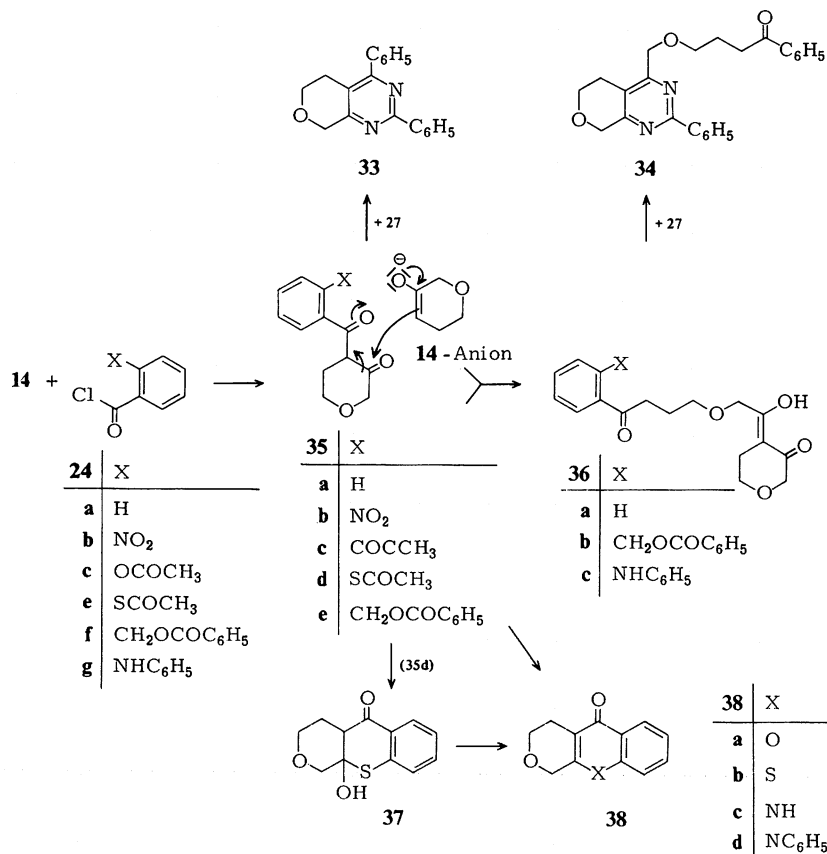
Die Reaktion von **18** mit dem Aldehyd **4a** führte direkt zum 4-Benzyliden-Derivat **2**, und mit dem Pyranon **3** zum Addukt **32**.

Während bei Umsetzung des Enamin-Gemisches **15d/17d** mit 2-Aminobenzaldehyd (**4b**) in mäßiger Ausbeute ein Gemisch der Pyranochinoline **6a** und **7a** entstand, führte die Natriumdithionit-Reduktion von **31a** in guter Ausbeute ausschließlich zum Pyrano-[3,4-*b*]chinolin **6a**.

Lithiumenolate

Um die in der Literatur beschriebenen Schwierigkeiten bei Umsetzungen von Silylenolethern mit Säure-Derivaten¹¹⁾ zu umgehen, setzten wir nach bekanntem Verfahren¹²⁾ **18** mit Methyllithium um und erhielten in guter Ausbeute das Lithiumenolat **14**.

Die Reaktion von **14** mit Benzoylchlorid (**24a**) lieferte nach Reinigung das 4-Benzoyl-3-pyranon **35a** in 59proz. Ausbeute. Daneben ließ sich in geringer Menge ein zweites Reaktionsprodukt isolieren, dessen ¹H-NMR-Spektrum neben einem Pyranon-Teil eine CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-COC₆H₅-Gruppierung erkennen läßt. Wir haben dem Nebenprodukt deshalb die Struktur **36a** zugeordnet und die Bildung durch Angriff des Anions von **14** auf die β-Dicarbonylverbindung **35a** erklärt; dabei wird ein Pyranring aufgespalten.



Auch mit den Benzoylchlorid-Derivaten **24b**, **c** und **e** reagierte **14** unter Bildung der 4-substituierten Pyranone **35b**, **c** und **d**. Bei Umsetzung mit **24f** wurde neben **35e** der Virylalkohol **36b** isoliert, mit **24e** entstand neben **35d** das Pyranobenzothiopyranon **37**, und bei der Reaktion von **14** mit **24g** erhielten wir direkt das Pyranochinolon **38** und daneben **36c**.

Die β-Dicarbonylverbindungen **35a** und **36a** ließen sich mit Benzamidin (**27**) in die Pyranopyrimidine **33** und **34** überführen; **35c**, **d** und **37** bildeten bei Einwirkung von methanolischer Chlorwasserstofflösung die Pyrano[3,4-*b*]benzopyran- bzw. -thio-

pyran-Derivate **38a, b**. Das Pyrano[3,4-*b*]chinolon **38c** entstand bei der Reduktion des Nitro-Derivats **35b** mit Natriumdithionit.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen, Frau A. Kärtner für die engagierte Mitarbeit beim Experimentieren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli und Opfer-Schaum-Gerät. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: T-60 und A-60 (Varian); δ -Werte, TMS als interner Standard. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: WP 80 (Bruker), δ -Werte, TMS als interner Standard. – Massenspektren: CH 7 (Varian). – IR-Spektren: Acculab 6 (Beckman). – IR-Spektren von Flüssigkeiten als Film, von Feststoffen als KBr-Preßling. – CHN-Analysen: CHN-Analysator, Modell 185 (Hewlett-Packard); CHN-Rapid (Heraeus). – Dünnschichtchromatographie: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F_{254} (Fa. Merck, Nr. 5715). – Präparative Schichtchromatographie: PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F_{254} (Fa. Merck, Nr. 5717), Schichtdicke 2 mm. – Säulenchromatographie: Füllmaterial Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.200 mm (Fa. Merck, Nr. 7734); Säulendurchmesser 28 mm, Füllhöhe jeweils angegeben. – Schutzgas: Die Umsetzungen wurden unter Stickstoff durchgeführt.

5,6-Dihydro-2,4-bis(3,4,5-trimethoxybenzyliden)-2H-pyran-3(4H)-on (1): 3.92 g (20 mmol) **4a** wurden unter Erwärmen in 20 ml Ethanol gelöst und unter Rühren mit 1.0 g (10 mmol) **3** und 4 ml 5proz. ethanolischer Kalilauge versetzt. Nach 18stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde abgekühlt, der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus Essigester/Petrolether (10:1) umkristallisiert; gelbe Kristalle, Schmp. 147°C, Ausb. 1.2 g (26%). – IR: 2935, 1680, 1615 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.5–4.0 (m, 2H), 3.95 (s, 18H), 4.35 (t, J = 6 Hz, 2H), 6.76 (s, 2H), 6.8 (2, 1H) 7.15 (s, 2H), 7.73–7.90 (m, 2H). – MS: m/e = 456 (M^{\oplus}).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_8$ (456.5) Ber. C 65.78 H 6.18 Gef. C 65.68 H 6.16

5,6-Dihydro-4-(3,4,5-trimethoxybenzyliden)-2H-pyran-3(4H)-on (2): Darstellung wie bei **31a** beschrieben durch Umsetzung von 1.03 g (6 mmol) **18**, 1.29 g (6.6 mmol) **4a** und 1.25 g (6.6 mmol) Titan(IV)-chlorid. Nach dem Zutropfen wurde 1 h bei –78°C und 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend hydrolysiert; Umkristallisation aus Essigester; hellgelbe Kristalle, Schmp. 134–136°C, Ausb. 0.3 g (18%). – IR: 1680, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.02 (td, J = 5.5, 2 Hz, 2H), 3.70–4.02 (2H), 3.83 (s, 9H), 4.23 (s, 2H), 6.67 (s, 2H), 7.57 (t, J = 2 Hz, 1H). – MS: m/e = 278 (M^{\oplus}).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 64.75 H 6.49

5,6-Dihydro-2-(3,4,5-trimethoxybenzyliden)-2H-pyran-3(4H)-on (5): Eine Mischung aus 2.94 g (15 mmol) **4a**, 3.22 g (30 mmol) Benzylamin, 2.0 g (20 mmol) **3** und 60 ml absol. Benzol wurde unter Rühren und mit aufgesetztem Wasserabscheider 30 h rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 70 ml Diethylether verdünnt, mit 70 ml 0.5 N Salzsäure versetzt und 1.5 h gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser geschüttelt, getrocknet (Natriumsulfat) und eingeengt. Der Rückstand wurde aus Essigester/Petrolether umkristallisiert; gelbliche Kristalle, Schmp. 120–121°C, Ausb. 1.0 g (24%). – IR: 2945, 1690, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.03–2.50 (m, 2H), 2.7 (t, J = 6 Hz, 2H), 3.93 (s, 9H), 4.33 (t, J = 5 Hz, 2H), 6.63 (s, 1H), 7.1 (s, 2H). – MS: m/e = 278 (M^{\oplus}).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (278.3) Ber. C 64.74 H 6.52 Gef. C 64.58 H 6.22

*3,4-Dihydro-1H-pyrano[3,4-*b*]chinolin (6a) und 3,4-Dihydro-2H-pyrano[3,2-*b*]chinolin (7a)*: A) Eine Mischung aus 0.67 g (5 mmol) **4b**, 0.5 g (5 mmol) **3** und 10 ml Ethanol wurde mit 1 ml

5proz. ethanolischer Kalilauge versetzt und 14 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde i. Vak. eingedampft, mit Dichlormethan versetzt, mit Wasser geschüttelt und getrocknet (Natriumsulfat). Der nach Eindampfen i. Vak. verbleibende Rückstand (0.9 g) bestand zu 78 % aus **6a** und zu 22 % aus **7a** (NMR-spektroskopisch ermittelt). Nach Umkristallisation aus Essigester farblose Kristalle von **6a** mit Schmp. 114–115 °C; Ausb. 0.38 g (38 %). – IR: 2960, 1490, 1095 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.11$ (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.13 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 5.06 (s, 2H), 7.30–8.16 (m, 5H). – MS: $m/e = 185$ (M^{\oplus}).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$ (185.2) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56 Gef. C 77.88 H 5.98 N 7.62

B) 1.82 g (15 mmol) **4b** und 3.05 g (18 mmol) **15d/17d** in 20 ml absol. Toluol wurden unter Rühren und mit aufgesetztem Wasserabscheider 18 h rückfließend erhitzt. Dann wurde mit 0.5 N Salzsäure (1 \times) und mit Wasser (2 \times) geschüttelt, getrocknet (Natriumsulfat) und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde mittels DC gereinigt (Laufmittel: Essigester/Dichlormethan = 5:95). Die Zone mit $R_F = 0.28$ wurde entfernt und mit Essigester extrahiert, der Extrakt i. Vak. eingedampft: farblose Kristalle von **7a** mit Schmp. 71–73 °C, Ausb. 0.31 g (11 %, nicht umkristallisiert). – IR: 2960, 1615, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.02$ – 2.24 (m, 2H), 3.21 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 4.28 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H), 7.24–8.08 (m, 5H). – MS: $m/e = 185$ (M^{\oplus}).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$ (185.2) Ber. C 77.81 H 5.99 N 7.56 Gef. C 77.67 H 6.01 N 7.68

6a konnte nach entsprechendem Verfahren aus der Zone mit $R_F = 0.12$ gewonnen werden (Ausb. 0.14 g, 5 %) sowie nach folgendem Verfahren.

C) 0.50 g (2 mmol) **23a**, in 40 ml Ethanol gelöst, wurden in der Siedehitze tropfenweise mit einer Lösung von 1.40 g (8 mmol) Natriumdithionit in 8 ml Wasser versetzt. Nach 1stdg. Rückflußerhitzen wurde unlösliches abgetrennt, die Lösung i. Vak. eingengt und der Rückstand mit 50 ml Dichlormethan aufgeschlämmt. Es wurde filtriert und das Solvens i. Vak. entfernt; farblose Kristalle von **6a**, Ausb. 0.25 g (67 %, nicht umkristallisiert).

3,4-Dihydro-5-methyl-1H-pyran[3,4-b]chinolin (6b) und 3,4-Dihydro-10-methyl-2H-pyran[3,2-b]chinolin (7b): 0.68 g (5 mmol) **4c** und 1.5 g (15 mmol) **3**, in 15 ml absol. Benzol gelöst, wurden unter Rühren so lange mit Kaliumhydridsuspension versetzt, bis bei weiterer Zugabe nur noch eine geringe Wasserstoffentwicklung stattfand. Es wurde 5 h unter Rückfluß und 48 h bei Raumtemp. gerührt, dann nochmals **3** (0.5 g, 5 mmol) und Kaliumhydridsuspension (wie oben) zugeben und weitere 5 h rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand bei 10^{-4} Torr und 100–120 °C Badtemp. destilliert und das Destillat mittels DC gereinigt (Laufmittel: Dichlormethan). Die blau fluoreszierenden Zonen bei $R_F = 0.11$ und $R_F = 0.22$ wurden entfernt und mit Essigester extrahiert. Der Extrakt der schneller wandernden Zone lieferte nach dem Eindampfen i. Vak. **7b** als öligen Rückstand; Ausb. 0.37 g (37 %). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.68$ – 2.35 (m; 2H), 2.45 (s, 3H), 3.15 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 4.25 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 7.22–8.13 (m, 4H). **7b** konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden. Es wurde deshalb in 50 ml Diethylether gelöst und durch Einleiten von Chlorwasserstoff als Hydrochlorid gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus Methanol umkristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 240 °C (Zers.), Ausb. 0.17 g. – IR: 3315, 1545, 1255 cm^{-1} . – MS: $m/e = 200$ ($\text{M}^{\oplus} - 35$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.05$ – 2.57 (m, 2H), 2.73 (s, 3H), 3.78 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 4.50 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 7.75–8.23 (m, 3H), 8.63–9.05 (m, 1H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ClNO}$ (235.7) Ber. C 66.24 H 5.99 N 5.94 Cl 15.04

Gef. C 65.99 H 6.31 N 5.69 Cl 15.78

Der Extrakt der langsameren Zone wurde ebenfalls i. Vak. eingedampft (0.25 g, 25 %). Umkristallisation aus Essigester/Petrolether lieferte **6b** als farblose Kristalle mit Schmp. 113–114 °C; Ausb. 0.04 g (4 %). – IR: 2960, 1495, 1095 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.55$ (s, 3H), 2.97

(t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.07 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.93 (s, 2H), 7.25–8.10 (m, 4H). – MS: $m/e = 199$ (M^{\oplus}).

$C_{13}H_{13}NO$ (199.3) Ber. C 78.36 H 6.58 N 7.03 Gef. C 78.30 H 6.69 N 7.26

3,4-Dihydro-10-phenyl-2H-pyrano[3,2-b]chinolin (**7c**): 0.98 g (5 mmol) **4d** wurden in 25 ml absol. Benzol gelöst und mit 1.5 g (15 mmol) **3** versetzt. In die Mischung wurde bis zur Rotfärbung eine Kaliumhydridsuspension (in Öl) eingerührt. Es wurde noch 24 h bei Raumtemp. gerührt, dann in Vak. eingedampft und der Rückstand in Dichlormethan gelöst. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen (2 ×), getrocknet (Natriumsulfat) und i. Vak. eingeeengt; aus Esssigester hellgelbe Kristalle mit Schmp. 174–176°C, Ausb. 0.8 g (61%). – IR: 3045, 1475, 1127 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.93$ –2.46 (m, 2H), 3.28 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 4.26 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 7.25–7.7 (m, 8H), 7.9–8.17 (m, 1H). – MS: $m/e = 261$ (M^{\oplus}).

$C_{18}H_{15}NO$ (261.3) Ber. C 82.73 H 5.79 N 5.36 Gef. C 82.62 H 5.81 N 5.51

3,4-Dihydro-2H,6H-[1]benzopyrano[3,2-b]pyrano[2,3-e]pyridin-6-on (**8**): 0.95 g (5 mmol) **9** wurden in einer Mischung aus 1.02 g (6 mmol) **15d/17d** und 75 ml absol. Toluol suspendiert. Es wurde 36 h mit aufgesetztem Wasserabscheider rückfließend erhitzt und nach dem Erkalten von ungelöstem abgetrennt. Die Lösung wurde mit verd. Essigsäure (1 ×) und mit Wasser (3 ×) ausgeschüttelt, getrocknet (Natriumsulfat) und i. Vak. eingeeengt. Fraktionierende Kristallisation aus Essigester lieferte in der zweiten Fraktion **8**. Nach Umkristallisation aus Methanol hellgelbe Kristalle mit Schmp. 192°C, Ausb. 0.07 g (6%). – IR: 2940, 1645, 1605 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.02$ –2.50 (m, 2H), 3.15 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 4.34 (t, $J = 5.2$ Hz, 2H), 7.35–7.95 (m, 3H), 8.1 (s, 1H), 8.37 (dd, 1H). – MS: $m/e = 253$ (M^{\oplus}).

$C_{15}H_{11}NO_3$ (253.3) Ber. C 71.14 H 4.38 N 5.53 Gef. C 71.14 H 4.41 N 5.45

4-Oxo-4H-1-benzopyran-3-carbonitril (**10**): 0.76 g (4 mmol) **9** und 1.2 g (12 mmol) **3** wurden in 60 ml 2.5proz. ethanolischer Kalilauge unter Rühren 12 h rückfließend erhitzt. Nach Verdampfen des Ethanolis i. Vak. wurde mit Wasser versetzt, mit Ameisensäure neutralisiert, der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 168°C, Ausb. 0.35 g (51%). Zum Vergleich wurden 0.38 g (2 mmol) **9** in 30 ml 2.5proz. ethanolischer Kalilauge 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Neutralisation mit 0.5 N Salzsäure wurde i. Vak. eingeeengt und mit Wasser versetzt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 172–175°C (Lit.³) 171–173.5°C), Ausb. 0.15 g (44%). – IR: 2250, 1662 cm^{-1} . – MS: $m/e = 171$ (M^{\oplus}).

3,4-Dihydro-1H,11H-[1]benzopyrano[3,2-b]pyrano[4,3-e]pyridin-11-on (**11**): Eine Mischung bestehend aus 1.89 g (10 mmol) **9**, 5 ml 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en und 50 ml Ethanol wurde nach Zugabe von 1.2 g (12 mmol) **3** unter Rühren 4 h rückfließend erhitzt und weitere 12 h nach erneuter Zugabe von **3** (1.0 g, 10 mmol). Nach Verdampfen des Ethanolis i. Vak. wurde mit Diethylether versetzt, dreimal mit Wasser gewaschen und die organische Phase nach Trocknen mit Natriumsulfat i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Ethanol fraktionierend kristallisiert.

1. Kristallfraktion: hellgelbe Kristalle von **11**, Schmp. 196–197°C, Ausb. 0.35 g (14%). – IR: 2960, 1665, 1600 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.12$ (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.15 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.94 (s, 2H), 7.3–7.9 (m, 3H), 8.35 (dd, $J = 1, 4$ Hz, 1H), 8.52 (s, 1H). – MS: $m/e = 253$ (M^{\oplus}).

$C_{15}H_{11}NO_3$ (253.3) Ber. C 71.14 H 4.38 N 5.53 Gef. C 71.08 H 4.37 N 5.57

2. Kristallfraktion: Isomergemisch aus **8** und **11** im Verhältnis 1 : 2 (NMR-spektroskopisch ermittelt); Ausb. 0.2 g (8%).

2-Amino-4H-1-benzopyran-4-on (12): Eine Lösung von 0.76 g (4 mmol) **9** und 1.0 g (10 mmol) **3** in 30 ml absol. Methanol wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt, rückfließend erhitzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verdampft und der Rückstand mit Wasser versetzt. Der nach Neutralisation mit 0.5 N Salzsäure entstandene Niederschlag wurde abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert: blaßgelbe Kristalle, Schmp. 268 °C (Zers.) (Lit.⁵⁾ 275 °C, Zers.), Ausb. 0.4 g (62%). – IR: 3300, 3100, 1645, 1610, 1545 cm⁻¹. – MS: *m/e* = 161 (M[⊕]). C₉H₇NO₂ (161.2) Ber. C 67.08 H 4.38 N 8.69 Gef. C 66.97 H 4.28 N 8.67

Lithium-(5,6-dihydro-2H-pyran-3-olat)-Lösung (14): Eine Mischung aus 1.72 g (10 mmol) **18** und 30 ml absol. Tetrahydrofuran wurde mit 10 mmol Methyllithiumlösung (1.6 M in Ether) versetzt und 1.5 h bei Raumtemp. gehalten. Die Lösung wurde i. Vak. (10⁻² Torr) bei 0 °C auf ein Drittel bis zur Hälfte des Volumens eingengt, auf –78 °C abgekühlt und mit 15 ml absol. Toluol verdünnt.

1-(5,6-Dihydro-4H-pyran-3-yl)pyrrolidin (15a) und 1-(5,6-Dihydro-2H-pyran-3-yl)pyrrolidin (17a): 15.0 g (150 mmol) **3**, 12.8 g (180 mmol) **19a** und 0.17 g (1 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 60 ml absol. Benzol unter Rühren mit aufgesetztem Wasserabscheider 17 h rückfließend erhitzt. Die Lösung wurde i. Vak. fraktionierend destilliert: farblose Flüssigkeit, Sdp. 101–106 °C/10 Torr, Ausb. 22.5 g (98%). – IR: 2960, 1645, 1130 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.6–2.37 (m, 0.64 × 8H und 0.36 × 6H), 2.53–3.07 (m, 0.64 × 4H und 0.36 × 4H), 3.55–3.90 (m, 0.64 × 2H und 0.36 × 2H), 3.90–4.38 (m, 0.36 × 3H, **17a**), 5.86 (s, 0.64 × 1H, **15a**). – MS: *m/e* = 153 (M[⊕]).

C₉H₁₅NO (153.2) Ber. C 70.55 H 9.87 N 9.14 Gef. C 70.50 H 9.87 N 9.00

1-(5,6-Dihydro-4H-pyran-3-yl)piperidin (15b) und 1-(5,6-Dihydro-2H-pyran-3-yl)piperidin (17b): Herstellung wie bei **15a/17a** aus 5.0 g (50 mmol) **3** und 4.7 g (55 mmol) **19b**; 30 ml absol. Benzol, Reaktionsdauer 16 h; farblose Flüssigkeit, Sdp. 106–108 °C/10 Torr, Ausb. 6.0 g (72%). – IR: 2925, 1645, 1145 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28–2.33 (m, 0.92 × 10H + 0.08 × 8H), 2.43–2.87 (m, 0.92 × 4H + 0.08 × 2H), 3.83 (t, 0.92 × 2H, **15b**, darunter Signal der OCH₂-Gruppe von **17b**), 4.13 (m, 0.08 × 2H, **17b**), 4.76 (t, 0.08 × 1H, **17b**), 6.03 (s, 0.92 × 1H, **15b**). – MS: *m/e* = 167 (M[⊕]).

C₁₀H₁₇NO (167.3) Ber. C 71.81 H 10.24 N 8.37 Gef. C 71.74 H 10.20 N 8.45

1-(5,6-Dihydro-4H-pyran-3-yl)azepan (15c) und 1-(5,6-Dihydro-2H-pyran-3-yl)azepan (17c): Herstellung wie bei **15a/17a** angegeben aus 5.0 g (50 mmol) **3** und 4.96 g (55 mmol) **19c**; 30 ml absol. Benzol, Reaktionsdauer 20 h; farblose Flüssigkeit, Sdp. 128–131 °C, Ausb. 5.8 g (64%). – IR: 2920, 1640, 1135 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33–2.40 (m, 0.6 × 12H und 0.4 × 10H), 2.72–3.25 (m, 0.6 × 4H und 0.4 × 4H), 3.53–3.92 (m, 0.6 × 2H und 0.4 × 2H), 4.18 (m, 0.4 × 2H, **17c**), 4.37 (t, 0.4 × 1H, **17c**), 5.95 (s, 0.6 × 1H, **15c**). – MS: *m/e* = 181 (M[⊕]).

C₁₁H₁₉NO (181.3) Ber. C 72.88 H 10.56 N 7.73 Gef. C 72.81 H 10.50 N 7.72

4-(5,6-Dihydro-4H-pyran-3-yl)morpholin (15d) und 4-(5,6-Dihydro-2H-pyran-3-yl)morpholin (17d): Herstellung wie bei **15a/17a** angegeben aus 15.0 g (150 mmol) **3** und 14.37 g (165 mmol) **19d**; Reaktionsdauer 12 h; farblose Flüssigkeit, Sdp. 118–121 °C/10 Torr, Ausb. 24.5 g (97%). – IR: 2850, 1660, 1455 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.57–2.33 (m, 0.91 × 4H und 0.09 × 2H), 2.5–2.85 (m, 0.91 × 4H und 0.09 × 4H), 3.52–3.92 (m, 0.91 × 6H und 0.09 × 6H), 4.10 (m, 0.09 × 2H, **17d**), 4.76 (t, 0.09 × 1H, **17d**), 6.03 (s, 0.91 × 1H, **15d**). – MS: *m/e* = 169 (M[⊕]).

C₉H₁₅NO₂ (169.2) Ber. C 63.88 H 8.98 N 8.28 Gef. C 63.71 H 8.76 N 8.23

3,4-Dihydro-5-trimethylsilyloxy-2H-pyran (16) und 5,6-Dihydro-3-trimethylsilyloxy-2H-pyran (18): A) Eine Mischung aus 15.0 g (150 mmol) **3**, 19.6 g (180 mmol) Chlortrimethylsilan, 36.4 g

(360 mmol) Triethylamin und 60 ml absol. *N,N*-Dimethylformamid wurde 45 h rückfließend erhitzt. Überschüssiges Chlortrimethylsilan wurde abdestilliert und die DMF-Lösung zweimal mit Pentan (200 ml; 50 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden zweimal mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet (Natriumsulfat) und i. Vak. fraktionierend destilliert: farblose Flüssigkeit, Sdp. 30.5–32.0°C/2 Torr, Ausb. 20.4 g (79%), **16:18** = 31:69 [¹H-NMR-spektroskopisch mit den Signalen bei δ = 6.27 (t, J = 1.5 Hz, Olefinprotonen von **16**) und 4.78–5.05 (m, Olefinproton von **18**) ermittelt].

B) Wie unter A) angegeben wurden 3.5 g (35 mmol) **3**, 5.70 g (52.5 mmol) Chlortrimethylsilan und 7.79 (77 mmol) Triethylamin in 14 ml absol. *N,N*-Dimethylformamid erhitzt. Probenentnahme und Bestimmung der **16:18**-Relation (¹H-NMR-spektroskopisch) erfolgte nach 41 h (**16:18** = 15:85), 47 h (**16:18** = 25:75) und 94 h (**16:18** = 65:35).

C) 2.58 g (15 mmol) **18** und 2.06 g (15 mmol) Triethylamin-hydrochlorid wurden in 10 ml absol. *N,N*-Dimethylformamid rückfließend erhitzt. Probenentnahme und Bestimmung der **16:18**-Relation (¹H-NMR-spektroskopisch) erfolgte nach 1 h (**16:18** = 41:69), 2 h (**16:18** = 54:46) und 3 h (**16:18** = 64:36).

5,6-Dihydro-3-trimethylsilyloxy-2H-pyran (18): 30.0 g (300 mmol) **3**, 81.48 g (750 mmol) Chlortrimethylsilan, 83.48 g (825 mmol) Triethylamin und 200 ml absol. Tetrahydrofuran wurden 48 h rückfließend erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. verdampft, der Rückstand mit 300 ml Pentan versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. fraktionierend destilliert: farblose Flüssigkeit, Sdp. 67°C/10 Torr, Ausb. 40.9 g (79%). – IR: 2960, 1680, 1245 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.20 (s, 9H), 1.92–2.32 (m, 2H), 3.67 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 3.78–3.95 (m, 2H), 4.78–5.05 (m, 1H). – MS: m/e = 172 (M[⊕]).

C₈H₁₆O₂Si (172.3) Ber. C 55.77 H 9.36 Si 16.30 Gef. C 55.88 H 9.30 Si 16.10

5,6-Dihydro-2-(2-nitrobenzyliden)-2H-pyran-3(4H)-on (21a): 3.02 g (20 mmol) **20a**, 4.06 g (24 mmol) **15d/17d** und 40 ml absol. Benzol wurden unter Rühren und mit aufgesetztem Wasserabscheider 14 h rückfließend erhitzt. Nach Zugabe von 10 ml 6 N Salzsäure wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (Natriumsulfat). Es wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal aus Methanol umkristallisiert: gelbe Kristalle, Schmp. 96–97.5°C, Ausb. 0.1 g (2%). – IR: 1685, 1598, 1520 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.91–2.43 (m, 2H), 2.66 (t, 2H), 4.18 (t, J = 5 Hz, 2H), 6.87 (s, 1H), 7.10–8.05 (m, 4H). – MS: m/e = 233 (M[⊕]).

C₁₂H₁₁NO₄ (233.2) Ber. C 61.80 H 4.75 N 6.01 Gef. C 61.78 H 4.87 N 5.76

5,6-Dihydro-2-(4-nitrobenzyliden)-2H-pyran-3(4H)-on (21b) und 4-[5,6-Dihydro-4-(4-nitrobenzyliden)-4H-pyran-3-yl]morpholin (22): 4.23 g (25 mmol) **15d/17d** und 3.02 g (20 mmol) **20b** wurden in 40 ml absol. Toluol gelöst. Dann wurde unter Rühren und mit aufgesetztem Wasserabscheider 18 h rückfließend erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde mit 8 ml 6 N Salzsäure versetzt, 1 h gerührt, mit Wasser geschüttelt, getrocknet (Natriumsulfat) und i. Vak. eingeeengt. Kristallisation aus Essigester lieferte ein Produktgemisch (aus gelben und roten Kristallen), das mit Aceton/Methanol (1:1) vorsichtig extrahiert wurde. Es blieb ein roter Rückstand, der aus Essigester umkristallisiert wurde: rote Kristalle (**22**), Schmp. 172–173°C, Ausb. 0.24 g (4%). – IR: 2940, 1605, 1580 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.61–3.0 (m, 6H), 3.66–3.9 (m, 4H), 4.02 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 6.6 (s, 1H), 6.86 (s, 1H), 7.41 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 8.22 (d, J = 8.5 Hz, 2H). – MS: m/e = 302 (M[⊕]).

C₁₆H₁₈N₂O₄ (302.3) Ber. C 63.57 H 6.00 N 9.27 Gef. C 63.59 H 6.01 N 9.10

Durch Einengen der Aceton/Methanollösung i. Vak. (s. oben) und Umkristallisation aus Essigester wurde **21b** gewonnen: gelbe Kristalle, Schmp. 137–138°C, Ausb. 1.27 g (27%). – IR:

1690., 1500 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.06\text{--}2.61$ (m, 2H), 2.78 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.43 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 6.7 (s, 1H), 7.9 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 8.23 (d, $J = 9$ Hz, 2H).

5,6-Dihydro-4-(2-nitrobenzyliden)-2H-pyran-3(4H)-on (**23a**): 3.77 g (15 mmol) **31a** und 0.2 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 300 ml absol. Benzol 1 h rückfließend erhitzt. Es wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert; hellgelbe Kristalle, Schmp. $155\text{--}127^\circ\text{C}$, Ausb. 1.38 g (39%). – IR: 1685, 1595, 1510 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.73$ (td, $J = 5.5, 2$ Hz, 2H), 3.88 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.30 (s, 2H), 7.25–7.73 (m, 3H), 7.78–7.97 (m, 1H), 8.15 (dd, $J = 7, 2$ Hz, 1H). – MS: $m/e = 233$ (M^\oplus).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (233.2) Ber. C 61.80 H 4.75 N 6.01 Gef. C 61.76 H 4.81 N 5.88

5,6-Dihydro-4-(4-nitrobenzyliden)-2H-pyran-3(4H)-on (**23b**): A) Darstellung wie bei **23a** angegeben aus 1.51 g (6 mmol) **31b**; Umkristallisation aus Essigester; hellgelbe Kristalle, Schmp. $155\text{--}156^\circ\text{C}$, Ausb. 0.96 g (69%). – IR: 1690, 1600, 1590 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.02$ (td, $J = 5.5, 2.5$ Hz, 2H), 3.67 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.30 (s, 2H), 7.53 (d, $J = 9.5$ Hz, 2H), 7.63 (1H, Aufspaltung wegen Überlagerung nicht zu erkennen), 8.23 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H). – MS: $m/e = 233$ (M^\oplus).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ (233.2) Ber. C 61.80 H 4.75 N 6.01 Gef. C 61.77 H 4.74 N 5.98

B) Eine Lösung von 0.1 g (0.33 mmol) **22** in 100 ml Diethylether wurde mit 20 ml 6 N Salzsäure versetzt und 84 h bei Raumtemp. gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und eingeengt; schwach gelber Feststoff, Ausb. 0.05 g (65%). Das Produkt wurde mittels DC (Essigester/Dichlormethan, 1:9) und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch identifiziert.

5,6-Dihydro-4-benzyliden-2H-pyran-3(4H)-on (**23c**): 1.03 g (5 mmol) **31c** wurden bei Raumtemp. in 50 ml 85proz. Phosphorsäure suspendiert. Nach 3 h wurde vorsichtig mit Wasser versetzt und anschließend mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet (Natriumsulfat) und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde mittels DC gereinigt (Essigester/Dichlormethan, 1:9). Die Zone mit $R_F = 0.74$ wurde entfernt, mit Methanol extrahiert und der Extrakt i. Vak. eingeengt; farblose Kristalle, Schmp. $84.5\text{--}86^\circ\text{C}$, Ausb. 0.40 g (43%). – IR: 1675, 1590 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.03$ (td, $J = 5.5, 2$ Hz, 2H), 3.90 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.27 (s, 2H), 7.43 (s, 5H), 7.70 (t, $J = 2$ Hz, 1H). – MS: $m/e = 188$ (M^\oplus).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.57 H 6.48

[α -(3,4,5,6-Tetrahydro-3-oxo-2H-pyran-2-yliden)benzyl]benzoat (**25a**) und (5-Hydroxy-2-oxopentyl)benzoat (**29**): Eine Mischung von 2.03 g (12 mmol) **15d/17d**, 1.82 g (18 mmol) Triethylamin und 15 ml absol. Chloroform wurde unter Rückfluß tropfenweise mit 2.42 g (17.25 mmol) **24a** (in 10 ml absol. Chloroform) versetzt und anschließend 24 h rückfließend erhitzt. Dann wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Diethylether versetzt und der zurückgebliebene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 7.5 ml 6 N Salzsäure versetzt, 5 h gerührt und nach Trocknen (Natriumsulfat) i. Vak. eingeengt. Aus Essigester/Pentan entstand **29** als farblose Kristalle mit Schmp. 83.5°C ; Ausb. 0.1 g (4%). – IR: 3200, 1725, 1685 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.8\text{--}2.23$ (m, 2H), 2.53 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 3.65 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 7.25–7.65 (m, 3H), 7.82–8.06 (m, 2H), 11.23 (s, 1H, D_2O -Austausch). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.7$ (t), 30.5 (t), 70.4 (t), 73.7 (t), 127.9 (d), 128.6 (d), 133.4 (d), 178.8 (s), 196.5 (s). – MS: $m/e = 222$ (M^\oplus).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.2) Ber. C 64.85 H 6.35 Gef. C 64.70 H 6.08

Der aus Diethylether isolierte Feststoff (siehe oben) wurde in Chloroform gelöst, die Lösung mit 8 N Salzsäure versetzt und 8 h gerührt. Die organische Lösung wurde getrocknet (Natriumsulfat), i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus Essigester/Pentan umkristallisiert; hellgelbe Kristalle (**25a**), Schmp. 61°C , Ausb. 0.7 g (15%). – IR: 1745, 1685, 1645 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 2.0-2.44$ (m, 2H), 2.67 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 4.25 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 7.2–7.62 (m, 6H), 7.74–8.0 (m, 4H). – MS: $m/e = 308$ (M^{\oplus}).

$C_{19}H_{16}O_4$ (308.3) Ber. C 74.01 H 5.23 Gef. C 74.01 H 5.12

[4-Nitro- α -(3,4,5,6-tetrahydro-3-oxo-2H-pyran-2-yliden)benzyl]-4-nitrobenzoat (**25b**): Herstellung wie bei **25a** angegeben aus 4.23 g (25 mmol) **15d/17d**, 10.21 g (55 mmol) **24b** und 5.57 g (55 mmol) Triethylamin in der Siedehitze, dann 12 h Raumtemp. und Hydrolyse mit 12.5 ml 2.5 N Salzsäure 24 h (Raumtemp.); Umkristallisation aus Essigester (ohne SC und Destillation); farblose Kristalle, Schmp. 126.5–127.5 °C, Ausb. 5.6 g (56%). – IR: 1760, 1690, 1630 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.85-2.30$ (m, 2H), 2.68 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 4.0 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 7.38–8.30 (m, 8H). – MS: $m/e = 248$ ($M^{\oplus} - NO_2C_6H_4CO$).

$C_{19}H_{14}N_2O_8$ (398.3) Ber. C 57.29 H 3.54 N 7.03 Gef. C 57.25 H 3.58 N 6.97

2-Benzoyl-5,6-dihydro-2H-pyran-3(4H)-on (**26a**): 3.38 g (20 mmol) **15d/17d**, 2.23 g (22 mmol) Triethylamin und 20 ml absol. Dichlormethan wurden zum Sieden erhitzt und unter Rühren mit 2.81 g (20 mmol) **23a** (in 10 ml absol. Dichlormethan) versetzt. Es wurde 15 h rückfließend erhitzt und nach Zusatz von 10 ml 2.5 N Salzsäure weitere 5 h. Die Dichlormethanolösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet (Natriumsulfat) und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wurde durch SC gereinigt (Füllhöhe 10 cm; Dichlormethan). Die ersten, gelben Fraktionen wurden gesammelt, i. Vak. eingedampft und der Rückstand bei 10^{-4} Torr destilliert (Badtemp. 85–95 °C): gelbes Öl, Ausb. 1.2 g (29%). – IR: 2940, 1600, 1285 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.72-2.2$ (m, 2H), 2.53 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 3.93 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 7.17–7.57 (m, 3H), 7.73–8.13 (m, 2H), 14.5 (s, 1H, D_2O -Austausch). – MS: $m/e = 204$ (M^{\oplus}).

$C_{12}H_{12}O_3$ (204.2) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 70.47 H 5.91

5,6-Dihydro-2-(4-nitrobenzoyl)-2H-pyran-3(4H)-on (**26b**): 2.0 g (5 mmol) **25b** wurden im Eisbad unter Rühren mit 1.75 g (20 mmol) **19d** versetzt. Nach Abklingen der Reaktion wurde mit 5 ml Chloroform verdünnt und 45 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde erneut Chloroform (15 ml) zugesetzt und 3 h mit 2 N Salzsäure (15 ml) hydrolysiert. Die organische Lösung wurde mit Wasser ausgeschüttelt, i. Vak. eingeeengt und der Rückstand durch SC gereinigt (Füllhöhe 15 cm; Essigester/Dichlormethan, 3:7; 15-ml-Fractionen). Nach dem Einengen der Fraktionen 4–7 (gelbe Zone) wurde aus Essigester umkristallisiert: gelbgrüne Kristalle, Schmp. 110–112.5 °C, Ausb. 0.5 g (40%). – IR: 2970, 1645, 1595, 1530 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.70-2.20$ (m, 2H), 2.58 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 3.82 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 7.45–8.20 (m, 4H), 12.65 (s, 1H, D_2O -Austausch). – MS: $m/e = 249$ (M^{\oplus}).

$C_{12}H_{11}NO_5$ (249.2) Ber. C 57.83 H 4.45 N 5.62 Gef. C 57.88 H 4.51 N 5.53

2-[(3,4,5,6-Tetrahydro-3-oxo-2H-pyran-2-yl)carbonyl]phenylacetat (**26c**): Herstellung wie bei **26a** angegeben; Raumtemp. (60 h), 5.08 g (30 mmol) **15d/17d**, 6.95 g (34.5 mmol) **24c** und 3.46 g (30 mmol) Triethylamin, Hydrolyse unter Rückfluß mit 15 ml 6 N Salzsäure, keine SC, Destillation bei 10^{-4} Torr (Badtemp. 140–170 °C). Nach Umkristallisation aus Essigester/Pentan: hellgelbe Kristalle, Schmp. 89–90.5 °C, Ausb. 1.85 g (24%). – IR: 2980, 1775, 1630 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.70-2.18$ (m, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.54 (t, 2H), 3.86 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 7.02–7.70 (m, 4H), 13.75 (s, 1H, D_2O -Austausch). – MS: $m/e = 262$ (M^{\oplus}).

$C_{14}H_{14}O_5$ (262.3) Ber. C 64.12 H 5.38 Gef. C 63.88 H 5.40

7,8-Dihydro-2,4-diphenyl-6H-pyrano[3,2-d]pyrimidin (**28**): Eine Lösung von 0.82 g (4 mmol) **26a** und 0.58 g (4.8 mmol) **27** in 20 ml absol. Toluol wurde 8 h rückfließend erhitzt. Die Reaktionslösung wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. eingeeengt und der Rückstand erst aus Methanol und dann aus Cyclohexan umkristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 144–147 °C, Ausb. 0.32 g (28%). – IR: 2950, 1650, 1405 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.88-2.47$ (m, 2H), 3.07

(t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 4.33 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 7.30–7.77 (m, 6H), 8.08–8.63 (m, 4H). – MS: $m/e = 288$ (M^{\oplus}).

$C_{19}H_{16}N_2O$ (288.3) Ber. C 79.14 H 5.59 N 9.72 Gef. C 79.25 H 5.54 N 9.63

3,4-Dihydro-2H-pyrano[3,2-d]chinolin-10(5H)-on (30a): In einer Lösung von 1.99 g (8 mmol) **26b** in 80 ml absol. Diethylether wurden 4.55 g (24 mmol) Zinn(II)-chlorid suspendiert. Dann wurde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und anschließend 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Eindampfen i. Vak. wurde unter heftigem Rühren und Eiskühlung mit 70 ml 40proz. Ammoniumpolysulfid und anschließend mit 50 ml Tetrahydrofuran versetzt. Der an der Phasengrenzfläche aufgetretene Niederschlag wurde isoliert und zusammen mit dem aus der Tetrahydrofuranlösung gewonnenen Material durch SC gereinigt (Füllhöhe 13 cm; Ethanol, 15-ml-Fractionen). Die Fractionen 7–9 wurden i. Vak. eingengt und der Rückstand wurde aus Ethanol/Methanol umkristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 275–280°C (Zers.), Ausb. 0.28 g (17%). – IR: 1630, 1555, 1490 cm^{-1} . – 1H -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 1.84$ –2.3 (m, 2H), 2.9 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 4.15 (t, $J = 5.0$ Hz, 2H), 7.1–7.7 (m, 3H), 8.18 (d, $J = 8$ Hz, 1H), 11.85 (1H, D_2O -Austausch). – ^{13}C -NMR ($[D_6]DMSO$): $\delta = 21.13$, 23.01, 65.05, 117.42, 121.52, 123.87, 124.93, 130.46, 132.65, 137.78, 137.92, 169.05. – MS: $m/e = 201$ (M^{\oplus}).

$C_{12}H_{11}NO_2$ (201.2) Ber. C 71.63 H 5.51 N 5.96 Gef. C 71.24 H 5.60 N 6.96

3,4-Dihydropyrano[3,2-b][1]benzopyran-10(2H)-on (30b): Eine Lösung von 1.15 g (4.4 mmol) **26c** in 50 ml absol. Methanol wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt und 1 h rückfließend erhitzt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit Diethylether versetzt und mit Wasser gewaschen. Die Etherphase wurde eingengt und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 105–107°C, Ausb. 0.22 g (25%). – IR: 2970, 1645, 1630, 1615 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.9$ –2.4 (m, 2H), 2.84 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 4.22 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 7.17–7.8 (m, 3H), 8.3 (dd, $J = 8, 2$ Hz, 1H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 20.99$ (t), 23.71 (t), 65.47 (t), 117.19 (d), 123.81 (s), 123.56 (d), 125.87 (d), 132.36 (d), 138.76 (s), 149.08 (s), 154.44 (s), 171.18 (s). – MS: $m/e = 202$ (M^{\oplus}).

$C_{12}H_{10}O_3$ (202.2) Ber. C 71.28 H 4.98 Gef. C 71.12 H 5.15

3,4-Dihydro[1]benzothiopyrano[3,2-d]pyran-10(2H)-on (30c): Eine Mischung von 3.38 g (20 mmol) **15d/17d**, 2.22 g (22 mmol) Triethylamin und 20 ml absol. Dichlormethan wurde in der Siedehitze tropfenweise mit einer Lösung von 3.43 g (10 mmol) **24d** in 40 ml absol. Dichlormethan versetzt. Dann wurde 36 h unter Rückfluß, 120 h bei Raumtemp. und nach Zusatz von 20 ml 1 N Salzsäure weitere 72 h bei Raumtemp. gerührt. Die organische Lösung wurde mit 0.2 N Natronlauge geschüttelt, getrocknet (Natriumsulfat) und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde durch SC gereinigt (Füllhöhe 16 cm; Essigester/Dichlormethan, 3:7; 25-ml-Fractionen). Die Fractionen 5–7 wurden i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert: hellgelbe Kristalle, Schmp. 172–175°C (Zers.), Ausb. 0.1 g (5%). – IR: 1615, 1585, 1190 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.9$ –2.4 (m, 2H), 2.78 (t, $J = 6$ Hz, 2H), 4.37 (t, $J = 5$ Hz, 2H), 7.2–7.7 (m, 3H), 8.4–8.75 (m, 1H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 21.63$ (t), 25.72 (t), 66.46 (t), 123.74 (s), 125.22 (d), 126.22 (d), 129.19 (d), 130.67 (d), 131.61 (s), 136.16 (s), 144.70 (s), 174.10 (s). – MS: $m/e = 218$ (M^{\oplus}).

$C_{12}H_{10}O_2S$ (218.3) Ber. C 66.03 H 4.62 S 14.69 Gef. C 65.98 H 4.64 S 14.64

5,6-Dihydro-4-(α -hydroxy-2-nitrobenzyl)-2H-pyran-3(4H)-on (31a): 6.04 g (44 mmol) **20a**, 8.34 g (44 mmol) Titan(IV)-chlorid in 150 ml absol. Dichlormethan wurden bei $-78^\circ C$ unter Rühren tropfenweise mit einer Mischung aus 6.0 (40 mmol) **18** und 60 ml absol. Dichlormethan versetzt. Dann wurde 1 h bei $-78^\circ C$ und eine weitere Stunde bei $0^\circ C$ gerührt. Nach Hydrolyse mit 200 ml eisgekühltem Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, getrocknet (Natriumsulfat) und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde aus Methanol [Ausb. 9.18 g (91%)] und für

analytische Zwecke zusätzlich aus Benzol umkristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 108 bis 112°C. – IR: 1715, 1530 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.58 - 2.28$ (m, 2H), 2.77–3.32 (m, 2H), 3.5 (s, D_2O -Austausch), 3.70–4.18 (m, 2H), 4.05 (s, 2H), 5.55 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 7.22–7.98 (m, 4H). – MS: $m/e = 251$ (M^\oplus).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_5$ (251.2) Ber. C 57.37 H 5.22 N 5.58 Gef. C 56.72 H 5.64 N 5.13

5,6-Dihydro-4-(α -hydroxy-4-nitrobenzyl)-2H-pyran-3(4H)-on (31b): Darstellung wie bei **31a** beschrieben durch Umsetzung von 3.45 g (20 mmol) **18**, 3.02 g (22 mmol) **20b** und 4.17 g (22 mmol) Titan(IV)-chlorid; Umkristallisation aus Methanol: farblose Kristalle, Schmp. 146.5°C, Ausb. 2.61 g (52%). – IR: 3430, 1715, 1510 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.32 - 2.2$ (m, 2H), 2.82–3.23 (m, 1H), 3.57–4.03 (m, 2H), 3.88 (s, 2H), 5.2 (t, $J = 4.5$ Hz, 1H), 5.7 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, D_2O -Austausch), 7.55 (d, $J = 9$ Hz, 2H), 8.12 (d, $J = 9$ Hz, 2H). – MS: $m/e = 233$ ($\text{M}^\oplus - \text{H}_2\text{O}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_5$ (251.2) Ber. C 57.37 H 5.22 N 5.58 Gef. C 57.27 H 5.11 N 5.51

5,6-Dihydro-4-(α -hydroxybenzyl)-2H-pyran-3(4H)-on (31c): Darstellung wie bei **31a** beschrieben durch Umsetzung von 6.9 g (40 mmol) **18**, 4.66 g (44 mmol) **20c** und 8.34 g (44 mmol) Titan(IV)-chlorid; Umkristallisation aus Methanol. Den spektroskopischen Daten zufolge liegt die Verbindung als Methanolhalbacetat vor; farblose Kristalle, Schmp. 96–98°C, Ausb. 3.81 g (40%). – IR: 3410, 3330, 1450 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10 - 2.30$ (m, 3H), 2.93–3.35 (m, 3H, 1H, D_2O -Austausch), 3.0 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.62–4.07 (m, 2H), 4.00 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 5.02 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 5.83 (s, 1H, D_2O -Austausch), 7.38 (s, 5H). – MS: $m/e = 220$ ($\text{M}^\oplus - \text{H}_2\text{O}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.87 H 7.48

5,6-Dihydro-4-(3,4,5,6-tetrahydro-3-hydroxy-2H-pyran-3-yl)-2H-pyran-3(4H)-on (32): 2.2 g (22 mmol) **3** und 4.17 g (22 mmol) Titan(IV)-chlorid in 100 ml absol. Dichlormethan wurden bei 0°C tropfenweise mit einer Mischung von 3.45 g (20 mmol) **18** und 50 ml absol. Dichlormethan versetzt. Nach 2stdg. Rühren bei 0°C wurde mit 150 ml Eis/Wasser versetzt und mit NaHCO_3 neutralisiert. Die wäßrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Extrakte wurden nach Trocknen (Natriumsulfat) i. Vak. eingengt. Anschließend wurde aus Dichlormethan/Essigester kristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 68–72°C, Ausb. 0.2 g (5%). – IR: 3390, 1715 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20 - 2.37$ (m, 6H), 2.87 (dd, $J = 11$, 7 Hz, 1H), 3.20–4.07 (m, 7H, 1H, D_2O -Austausch), 3.97 (s, 2H). – MS: $m/e = 200$ (M^\oplus).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (200.2) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.77 H 7.79

5,6-Dihydro-2,4-diphenyl-8H-pyrano[3,4-d]pyrimidin (33): 0.82 g (4 mmol) **35a** und 0.58 g (4.8 mmol) **27** wurden in 20 ml absol. Toluol 2 h rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, das Filtrat mehrfach mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet (Natriumsulfat) und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 119–120°C, Ausb. 0.72 g (62%). – IR: 2960, 1545, 1400 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.86$ (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 3.88 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.84 (s, 2H), 7.27–7.90 (m, 8H), 8.30–8.70 (m, 2H). – MS: $m/e = 288$ (M^\oplus).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (288.3) Ber. C 79.14 H 5.59 N 9.72 Gef. C 78.86 H 5.60 N 9.91

4-[5,6-Dihydro-2-phenyl-8H-pyrano[3,4-d]pyrimidin-4-yl)methoxy]-1-phenyl-1-butanon (34): 0.11 g (0.36 mmol) **36a** und 0.065 g (0.54 mmol) **27** wurden in 5 ml absol. Toluol 4 h rückfließend erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit Diethylether verdünnt, mit Wasser geschüttelt und nach dem Trocknen (Natriumsulfat) i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde mittels DC gereinigt (Essigester/Dichlormethan, 1:9). Die Zone mit $R_F = 0.44$ wurde entfernt und mit Chloroform extrahiert. Dann wurde i. Vak. eingedampft und der ölige Rückstand mit wenig Cyclohexan ver-

setzt. Nach mehreren Wochen (bei Raumtemp.) schieden sich farblose Kristalle ab; Schmp. 70–72 °C, Ausb. 0.04 g (29%). – IR: 1680, 1555, 1400 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80–2.30 (m, 2H), 2.88 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 3.10 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 3.65 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 3.93 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 4.60 (s, 2H), 4.77 (s, 2H), 7.10–7.60 (m, 6H), 7.75–8.02 (m, 2H), 8.22–8.47 (m, 2H). – MS: *m/e* = 388 (M[⊕]).

C₂₄H₂₄N₂O₃ (388.5) Ber. C 74.21 H 6.23 N 7.21 Gef. C 73.82 H 6.17 N 7.04

4-Benzoyl-5,6-dihydro-2H-pyran-3(4H)-on (35a) und 4-[2-(3-Benzoylpropyloxy)-1-hydroxyethyliden]-5,6-dihydro-2H-pyran-3(4H)-on (36a): 1) Zu 10 mmol der bei **14** beschriebenen Enolatlösung ließ man unter Rühren 0.70 g (5 mmol) **24a** in 1 ml absol. Tetrahydrofuran tropfen und hielt noch 0.5 h bei dieser Temp. Nach Erwärmen auf –10 °C wurde in eine eisgekühlte Mischung aus 100 ml Pentan und 10 ml kochsalzgesättigter 2 N Salzsäure gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit NaHCO₃-Lösung und Wasser geschüttelt und getrocknet (Natriumsulfat).

2) Aus der Pentanlösung schied sich bei Raumtemp. **36a** als farblose Kristalle ab; Schmp. 96–96.5 °C, Ausb. 0.07 g (5%), nicht umkristallisiert. – IR: 1680, 1635, 1590 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.9–2.35 (m, 2H), 2.41 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 3.15 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 3.64 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 3.8 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 4.15 (s, 2H), 4.23 (s, 2H), 7.29–7.71 (m, 3H), 7.88–8.10 (m, 2H), 14.9 (s, 1H, D₂O-Austausch). – MS: *m/e* = 304 (M[⊕]).

C₁₇H₂₀O₅ (304.3) Ber. C 67.10 H 6.62 Gef. C 66.70 H 6.58

35a wurde gewonnen, indem man die Mutterlauge (Pentanlösung) i. Vak. eindampfte und den Rückstand bei 10^{-3.5} Torr und 100–110 °C Badtemp. destillierte: farblose Kristalle, Schmp. 58–60.5 °C, Ausb. 0.60 g (59%, nicht umkristallisiert). – IR: 1615, 1595, 1575 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.58 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 3.73 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 4.23 (s, 2H), 7.27–7.72 (m, 5H), 16.4 (s, 1H, D₂O-Austausch). – MS: *m/e* = 204 (M[⊕]).

C₁₂H₁₂O₃ (204.2) Ber. C 70.58 H 5.92 Gef. C 70.35 H 6.00

5,6-Dihydro-4-(2-nitrobenzoyl)-2H-pyran-3(4H)-on (35b): Herstellung nach der unter **36a** [1] angegebenen Methode aus 15 mmol **14** und 1.39 g (7.5 mmol) **24b**. Die organische Phase wurde eingengt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 121–123 °C, Ausb. 1.3 g (70%). – IR: 2970, 1620, 1520 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 3.72 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 4.23 (s, 2H), 7.17–7.77 (m, 3H), 8.12 (dd, *J* = 7, 2 Hz, 1H), 14.57 (1H, D₂O-Austausch). – MS: *m/e* = 249 (M[⊕]).

C₁₂H₁₁NO₅ (249.2) Ber. C 57.83 H 4.45 N 5.62 Gef. C 57.82 H 4.44 N 5.78

2-[(3,4,5,6-Tetrahydro-3-oxo-2H-pyran-4-yl)carbonyl]phenylacetat (35c): Herstellung nach der unter **35a** [1] angegebenen Methode aus 15 mmol **14** und 1.49 g (7.5 mmol) **24c**. Die organische Phase wurde eingengt und das Produkt bei 10⁻³ Torr und 125–135 °C Badtemp. destilliert. Das Destillat (Ausb. 1.3 g, 66%) wurde aus Methanol umkristallisiert: farblose Kristalle, Schmp. 55–56 °C, Ausb. 0.7 g (36%). – IR: 1760, 1605 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.27 (s, 3H), 2.37 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 3.75 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 4.25 (s, 2H), 7.03–7.57 (m, 4H), 15.60 (s, 1H, D₂O-Austausch). – MS: *m/e* = 262 (M[⊕]).

C₁₄H₁₄O₅ (262.3) Ber. C 64.12 H 5.38 Gef. C 64.13 H 5.30

S-(2-[(3,4,5,6-Tetrahydro-3-oxo-2H-pyran-4-yl)carbonyl]phenyl)thioacetat (35d) und 3,4,4a,10a-Tetrahydro-10a-hydroxy-[1]benzothiopyrano[2,3-c]pyran-5(1H)-on (37): Herstellung nach der unter **35a** [1] angegebenen Methode aus 25 mmol **14** und 2.68 g (12.5 mmol) **24e** (Hydrolyse nach 1.5 h bei –78 °C). Die organische Lösung wurde eingengt und der Rückstand mittels SC getrennt (Füllhöhe 14 cm; Essigester/Dichlormethan, 1:9; 20-ml-Fractionen). Nach Eindampfen i. Vak. ergaben die Fraktionen 5–7 ein Produktgemisch (1.43 g) aus **35d** und **37**, das direkt zur

Darstellung von **38b** eingesetzt wurde. Die Fraktionen 12–21 wurden i. Vak. eingengt und lieferten **37** als farblose Kristalle mit Schmp. 137.5 °C; Ausb. 0.3 g (10%, nicht umkristallisiert). – IR: 3360, 1675, 1585 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.58–2.27 (m, 2H), 2.98–3.72 (m, 3H, 1H, D₂O-Austausch), 3.85 (s, 2H), 3.98–4.40 (m, 1H), 7.02–7.57 (m, 3H), 7.97–8.22 (m, 1H). – MS: *m/e* = 236 (M[⊕]).

C₁₂H₁₂SO₃ (236.3) Ber. C 61.00 H 5.12 S 13.57 Gef. C 61.33 H 5.14 S 13.45

2-[(3,4,5,6-Tetrahydro-3-oxo-2H-pyran-4-yl)carbonyl]benzylbenzoat (**35e**) und 2-(4-[2-Hydroxy-2-(3,4,5,6-tetrahydro-3-oxo-2H-pyran-4-ylidene)ethoxy]-1-oxobutyl)benzylbenzoat (**36b**): Herstellung nach der unter **35a** [1]) angegebenen Methode aus 25 mmol **14** und 3.43 g (12.5 mmol) **24f**. Die organische Lösung wurde eingengt und der Rückstand aus Diethylether/Methanol (1:1) fraktionierend kristallisiert. Die erste Kristallfraktion enthielt **36b**, das aus Methanol umkristallisiert wurde: blaßbraune Kristalle mit Schmp. 79–81 °C, Ausb. 0.5 g (9%). – IR: 1720, 1675, 1645 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.87–2.33 (m, 2H), 2.37 (t, 2H), 3.10 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 3.58 (t, 2H), 3.75 (t, 2H), 4.10 (s, 2H), 4.15 (s, 2H), 7.17–8.20 (m, 9H), 14.87 (s, 1H, D₂O-Austausch). – MS: *m/e* = 438 (M[⊕]).

C₂₅H₂₆O₇ (438.5) Ber. C 68.48 H 5.98 Gef. C 68.04 H 5.95

Die folgenden Kristallfraktionen enthielten **35e**, das aus Methanol umkristallisiert wurde: blaßgelbe Kristalle, Schmp. 66–70 °C, Ausb. 1.38 g (33%). – IR: 1715, 1595 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.23 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 3.52 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 4.12 (s, 2H), 5.42 (s, 2H), 7.10–7.57 (m, 7H), 7.73–8.03 (m, 2H). – MS: *m/e* = 338 (M[⊕]).

C₂₀H₁₈O₅ (338.4) Ber. C 71.00 H 5.36 Gef. C 70.61 H 5.42

4-(1-Hydroxy-2-[3-[2-(phenylamino)benzoyl]propyloxy]ethyliden)-5,6-dihydro-2H-pyran-3(4H)-on (**36c**) und 3,4-Dihydro-10-phenyl-1H-pyrano[3,4-*b*]chinolin-5(10H)-on (**38d**): Nach der unter **35a** [1]) angegebenen Methode wurden 15 mmol **14** mit 1.74 g (7.5 mmol) **24g** umgesetzt. Ein bei der Hydrolyse (Hydrolysegemisch + 100 ml Diethylether) aufgetretener Niederschlag wurde isoliert. Die organische Phase wurde nach Ausschütteln mit Wasser und nach Trocknen mit Natriumsulfat i. Vak. eingengt. Der Rückstand kristallisierte aus Essigester. Das so gewonnene Produkt und der aus dem Hydrolysegemisch isolierte Feststoff wurden zusammen aus Methanol umkristallisiert: gelbgrüne Kristalle von **38d** mit Schmp. 254–257 °C, Ausb. 0.45 g (22%). – IR: 2970, 1618, 1590 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.82 (t, *J* = 5 Hz, 2H, Homoallylkopplung andeutungsweise zu erkennen), 3.93 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 4.15 (s, 2H, Homoallylkopplung andeutungsweise zu erkennen), 6.55–6.83 (m, 1H), 7.15–7.78 (m, 7H), 8.38–8.63 (m, 1H). – MS: *m/e* = 277 (M[⊕]).

C₁₈H₁₅NO₂ (277.3) Ber. C 77.96 H 5.45 N 5.05 Gef. C 78.03 H 5.47 N 4.85

Die Essigester-Mutterlauge (siehe oben) wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand mittels SC gereinigt (Füllhöhe 14 cm; Essigester/Dichlormethan, 3:7; 15-ml-Fractionen). Nach Einengen der Fraktionen 5–7 (i. Vak.) und Umkristallisation aus Cyclohexan ließ sich **36c** isolieren: gelbe Kristalle mit Schmp. 73–76 °C, Ausb. 0.35 g (12%). – IR: 2920, 1665, 1610 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.8–2.25 (m, 2H), 2.38 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 3.15 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 3.63 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 3.77 (t, *J* = 5.5 Hz, 2H), 4.13 (s, 2H), 4.20 (s, 2H), 6.50–7.33 (m, 8H), 7.83 (d, *J* = 8 Hz, 1H), 10.50 (breit, 1H, D₂O-Austausch), 14.92 (s, 1H, D₂O-Austausch). – MS: *m/e* = 395 (M[⊕]).

C₂₃H₂₅NO₅ (395.4) Ber. C 69.86 H 6.37 N 3.54 Gef. C 69.72 H 6.31 N 3.39

3,4-Dihydropyrano[3,4-*b*][1]benzopyran-5(1H)-on (**38a**): Eine Lösung von 0.66 g (2.5 mmol) **35c** in 20 ml absol. Methanol wurde unter Eiskühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt und 2 h bei 0 °C gehalten. Dann wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Diethylether aufgenommen. Es wurde mit Wasser geschüttelt, getrocknet (Natriumsulfat) und i. Vak. eingengt. Umkri-

stallisation aus Methanol lieferte farblose Kristalle mit Schmp. 122–123.5°C; Ausb. 0.18 g (36%). – IR: 2970, 1642, 1630, 1600 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.7 (tt, J = 5.5, 1.5 Hz, 2H), 3.97 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 4.52 (t, J = 1.5 Hz, 2H), 7.18–7.87 (m, 3H), 8.2 (dd, J = 8.5, 2 Hz, 1H). – MS: m/e = 202 (M^{\oplus}).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (202.2) Ber. C 71.28 H 4.98 Gef. C 71.27 H 4.98

3,4-Dihydro-[1]benzothiopyrano[2,3-c]pyran-5(1H)-on (**38b**): A) Das bei **35d/37** beschriebene Produktgemisch (1.43 g) wurde in 40 ml absol. Methanol gelöst, die Lösung wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt und anschließend 0.5 h rückfließend erhitzt. Aus der i. Vak. eingedampften und gekühlten Lösung schieden sich farblose Kristalle ab; Ausb. 0.23 g.

B) Herstellung wie vorstehend aus 0.24 g (1 mmol) **37** (in 30 ml absol. Methanol) bei Raumtemp.: farblose Kristalle mit Schmp. 103°C, Ausb. 0.12 g (55%, nicht umkristallisiert). – IR: 2920, 1605, 1580 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.77 (tt, J = 5.5, 1.5 Hz, 2H), 4.05 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 4.53 (t, J = 1.5 Hz, 2H), 7.4–7.67 (m, 3H), 8.38–8.73 (m, 1H). – MS: m/e = 218 (M^{\oplus}). $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ (218.3) Ber. C 66.03 H 4.62 S 14.69 Gef. C 66.18 H 4.63 S 14.68

3,4-Dihydro-1H-pyran[3,4-b]chinolin-5(10H)-on (**38c**): Zu einer siedenden Lösung von 0.88 g (3.5 mmol) **35b** in 50 ml Ether ließ man 2.45 g (14 mmol) Natriumdithionit in 10 ml Wasser tropfen. Nach 1stdg. Rückflußerhitzen ließ man Erkalten. Der nach Eindampfen erhaltene Feststoff wurde dreimal mit einer siedenden Essigester/Ethanol-Mischung (1:1) extrahiert. Nach Einengen der Extrakte und Umkristallisation aus Methanol entstanden farblose Kristalle mit Schmp. 320–330°C (Zers.); Ausb. 0.2 g (28%). – IR: 1635, 1555, 1505 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 2.3–2.7 (2H, Spinmultiplizität wegen Überlagerung mit $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ -Signal nicht festzustellen), 3.9 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 4.57 (s, 2H), 7.0–7.8 (m, 3H), 8.07 (d, J = 8 Hz, 1H), 11.48 (1H, D_2O -Austausch). – MS: m/e = 201 (M^{\oplus}).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (201.2) Ber. C 71.63 H 5.51 N 6.96 Gef. C 70.90 H 5.59 N 6.99

- ¹⁾ 99. Mitteilung: F. Eiden und G. Felbermeir, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), im Druck.
- ²⁾ J. Gore und F. Guigner, Bull. Soc. Chim. Fr. **1970**, 3521; G. Zweifel und J. Plamondon, J. Org. Chem. **35**, 898 (1970); F. Eiden und K. Th. Wanner, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), im Druck.
- ³⁾ U. Petersen und H. Heitzer, Liebigs Ann. Chem. **1976**, 1659.
- ⁴⁾ F. Eiden und H. Haverland, Naturwissenschaften **52**, 513 (1965); F. Eiden, Chimia **23**, 49 (1969).
- ⁵⁾ K. Kavase und K. Sakashika, Bull. Chem. Soc. Jpn. **35**, 1869 (1962).
- ⁶⁾ A. G. Cook, Enamines: Synthesis, Structure and Reactions, Marcel Decker Inc., New York 1969; F. Eiden und K. Th. Wanner, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.), im Druck.
- ⁷⁾ Diese Ergebnisse stimmen nicht mit Angaben von J. A. Hirsch und X. L. Wang, Synth. Commun. **12**, 333 (1982) überein, wonach **3** mit **19d** in einer „standard procedure“ ausschließlich **15d** bilden soll.
- ⁸⁾ Über Reaktionen von Enaminen mit Disulfiden siehe auch: G. Liso, P. Marchini und A. Reho, Phosphorus Sulfur **2**, 117 (1976); M. E. Kuehne, J. Org. Chem. **28**, 2124 (1963).
- ⁹⁾ H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall und H. D. Oswald, J. Org. Chem. **34**, 2324 (1969).
- ¹⁰⁾ Nach J. A. Hirsch und X. L. Wang, Synth. Commun. **12**, 333 (1982), soll **18** das thermodynamisch stabilere Isomer sein; es wurde von den Autoren aus einem **16/18**-Gemisch chromatographisch abgetrennt.
- ¹¹⁾ J. K. Rasmussen, Synthesis **1977**, 91.
- ¹²⁾ G. Stork und P. F. Hudrlík, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4464 (1968).