

Oxokohlenstoffe und verwandte Verbindungen. 27 [1]

Synthese von Dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dionen und Cyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dionen durch Anellierung von Alkoxy-(1-alkenyl)benzolen mit 3-Chlor-3-cyclobuten-1,2-dion. Anwendungsbereich und Grenzen

Arthur H. Schmidt, Gunnar Kircher, Mathias Spring, Markus W. Hendriok und Christian Künz

Idstein, Abteilung für Organische Chemie und Biochemie, Fachhochschule Fresenius

Eingegangen am 06. Februar bzw. 18. April 1997

Oxocarbons and Related Compounds. 27.

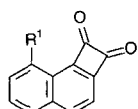
Synthesis of Dihydrocyclobuta[*a*]naphthalene-1,2-diones and Cyclobuta[*a*]naphthalene-1,2-diones via Annulation of Alkoxy-(1-alkenyl)benzenes with 3-Chloro-3-cyclobutene-1,2-dione. Scope and Limitations

Abstract. The reaction of alkoxy-(1-alkenyl)benzenes with semisquaric chloride (**3**) has been investigated systematically. 1,2-Dialkoxy- and 1-alkoxy'-2-alkoxy"-4-(1-alkenyl)benzenes (**6a–j**) and (**11a–i**) react with **3** to give the 3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalene-1,2-diones (**8a–j**) and (**12a–i**). Treatment of the dihydrocyclobuta[*a*]naphthalene-1,2-diones with 1.2 equiv. bromine effects dehydrogenation and affords cyclobuta[*a*]naphthalene-1,2-diones (**9a–e**) and (**13b–f**). Any efforts to extend this annulation reaction to dimethoxy-

(1-alkenyl)benzenes with the methoxy groups in other than the 1,2-positions, *e. g.* **14a, b**, **16a, b** have been unsuccessful. The reaction of 1,2,3-trimethoxy-4-(1-propenyl) [and 4-(1-butenyl)]-benzenes (**18a**) and (**18b**) with semisquaric chloride (**3**) leads to the elimination of HCl and CH₃OH and gives 5,6-dimethoxy-3-methyl [and 3-ethyl]-cyclobuta[*a*]naphthalene-1,2-diones (**20a**) and (**20b**). The reaction pathway of this novel annulation reaction is discussed.

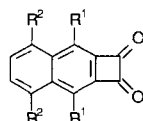
Benzocyclobutendion und substituierte Benzocyclobutendione lassen sich nach mehreren leistungsfähigen Methoden [2, 3] darstellen. Sie sind zwischenzeitlich im Gramm-Maßstab zugänglich und gewinnen zunehmend Bedeutung als Synthone. Ferner wurden sie zum Aufbau komplexer organischer Verbindungen herangezogen [4, 5]. Im Gegensatz hierzu sind die nächsthöheren aromatischen Analoga, die Naphtho[*a*]cyclobutendione und die Naphtho[*b*]cyclobutendione, nur mit hohem Material- und Zeitaufwand zugänglich.

Für ihre Synthese stehen zwei Verfahren zur Verfügung: Das von Rees [6] sowie McOmie [7] entwickelte „Pyrolyse-Verfahren“ wurde zur Darstellung von **1a** [8], **1b** [9] und **2c** [10] herangezogen, während die von Cava [11] eingeführte „Hydrolyse anellierter Tetrabromcyclobutene“ den Zugang zu **2a** [12] und **2b** [11] eröffnete. Vor kurzem haben wir die Diels-Alder Reaktion mit 3-Chlor-3-cyclobuten-1,2-dion (Semiquadratsäurechlorid) (**3**) zum Aufbau von Dihydrobenzocyclobutendionen und Benzocyclobutendionen eingeführt [3e] und begonnen auszubauen [13]. Ihre Ausdehnung auf 5-(1-Alkenyl)benzodioxole eröffnete einen einfachen und effizienten Zugang zu 3,4-Dihydrocyclobuta[5,6]naphtho[2,3-*d*][1,3]dioxol-1,2-dionen (**4**) und Cyclobuta[5,6]naphtho[2,3-*d*][1,3]dioxol-1,2-dionen (**5**) [14].



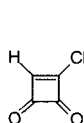
1a, b

	R ¹
a	H
b	Me

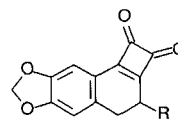


2a-c

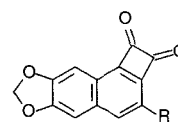
	R ¹	R ²
a	H	H
b	Ph	H
c	H	Me



3



4

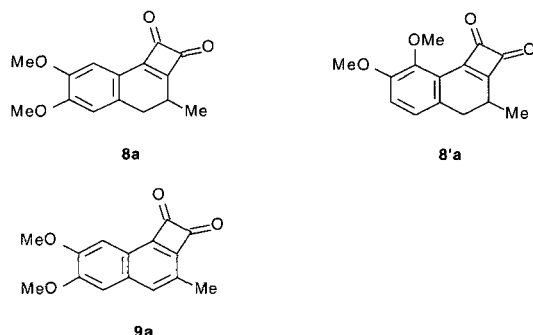


5

Diese Ergebnisse veranlaßten uns, die Synthese substituierter Naphtho[*a*]cyclobutendione **1** durch Umsetzung von Alkoxy-(1-alkenyl)benzolen mit Semiquadratsäurechlorid (**3**) in Angriff zu nehmen. Nachstehend berichten wir über Anwendungsbereich und Grenzen des Verfahrens.

Einsatz von 1,2-Dialkoxy-4-(1-alkenyl)benzolen

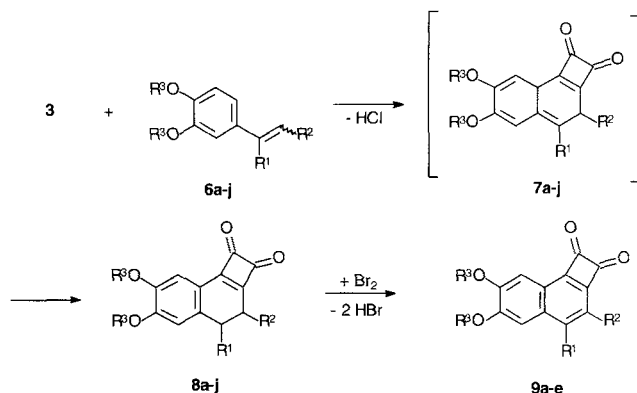
Eine Lösung äquimolekularer Mengen Semiquadratsäurechlorid (**3**) [15] und 1,2-Dimethoxy-4-(1-propenyl)benzol (Isoeugenolmethylether) (**6a**) in Dichlormethan wurde 3 Tage bei Raumtemperatur belassen. Nach Entfernung des Lösungsmittels und 30 minütigem Erhitzen des Rückstandes auf 80 °C im Vakuum blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, das säulenchromatographisch getrennt wurde (Methode A). Dabei erhielten wir 6,7-Dimethoxy-3-methyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (**8a**) (20%), 6,7-Dimethoxy-3-methylcyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (**9a**) (15%), eine Verbindung **A** [16], sowie unumgesetztes Ausgangsmaterial **6a**.



Die Strukturbestimmung des Hauptproduktes **8a** erfolgte in eindeutiger Weise mittels ¹H-NMR Spektroskopie. Zwei Singulets bei δ/ppm = 6,82 und 7,20 entsprechen zwei Protonen in den *para* Positionen eines Benzol-Kernes und schließen damit **8'a** aus. Die Bildung von **8a** steht in Einklang mit dem bisherigen Erfahrungsmaterial [17] über das Verhalten von Isoeugenolmethylether (**6a**) in Diels-Alder Reaktionen.

Das Dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (**8a**) ließ sich in vergleichbarer Ausbeute (27%), jedoch weit aus bequemer, nach Methode B gewinnen. Dabei wurden Semiquadratsäurechlorid (**3**) und Isoeugenolmethylether (**6a**) ohne Lösungsmittel bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht und das erhaltene Reaktionsgemisch mehrfach aus Ethanol umkristallisiert.

Die Umsetzung von **3** mit Isoeugenolmethylether (**6a**) ließ sich verallgemeinern. Wie Schema 1 zeigt, haben wir unter Anwendung dieser Methode sieben weitere 6,7-Dimethoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dione (**8b–h**) und zwei 6,7-Diethoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dione (**8i, j**) dargestellt.

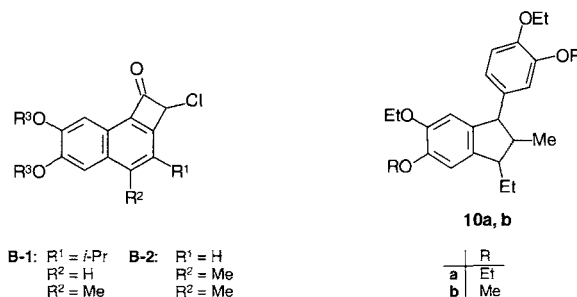


6–9	R ¹	R ²	R ³	6–9	R ¹	R ²	R ³
a	H	Me	Me	f	H	<i>t</i> -Bu	Me
b	H	Et	Me	g	Me	H	Me
c	H	Pr	Me	h	H	H	Me
d	H	<i>i</i> -Pr	Me	i	H	Me	Et
e	H	Bu	Me	j	H	<i>i</i> -Pr	Et

Schema 1

Dabei wurden nach Methode A Produktausbeuten von 10–44%, nach Methode B von 24–40% erzielt.

Die Reaktionsführung nach Methode A macht deutlich, daß die Bildung der 3,4-Dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dione **8** von Folge- und Nebenreaktionen begleitet sein kann. Während die Bildung der Cyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dione **9** durch Dehydrierung von **8** unter den gegebenen Bedingungen verständlich wird, weist die Bildung der Verbindung **A** [16] auf eine Nebenreaktion hin. Auf eine weitere Nebenreaktion stießen wir bei der Umsetzung von Semiquadratsäurechlorid (**3**) mit 1,2-Dimethoxy-4-(3-methyl-1-butenyl)benzol (**6d**) und 1,2-Dimethoxy-4-(isopropenyl)benzol (**6g**). Neben **8d** und **8g** isolierten wir jeweils eine chlorhaltige Verbindung **B-1** bzw. **B-2** in geringer Ausbeute. Die Summenformel von **B-1** wurde zu C₁₇H₁₇ClO₃, die von **B-2** zu C₁₅H₁₃ClO₃ ermittelt. Sie weisen die Verbindungen als Kondensationsprodukte von Semiquadratsäurechlorid (**3**) und den Dimethoxy-(1-alkenyl)benzolen **6d** bzw. **6g** aus. In Anlehnung an vorhergehende Untersuchungen [14] sowie an die Umsetzung von Semiquadratsäurechlorid (**3**) mit alicyclisch-aromatischen Dienen [1] ordnen wir **B-1** die Struktur eines 2-Chlor-6,7-dimethoxy-3-*i*-propylcyclobuta[*a*]naphthalen-1

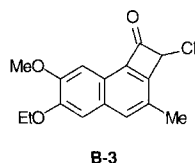


(2*H*)-ons und **B-2** die Struktur eines 2-Chlor-6,7-dimethoxy-4-methylcyclobuta[*a*]naphthalen-1(2*H*)-ons zu. Weiterhin fanden wir, daß bei der Umsetzung von **3** mit 1,2-Diethoxy-4-(1-propenyl)benzol (**6i**) neben dem 6,7-Diethoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (**8i**) das Dimerisierungsprodukt **10a** [18] in 62% Ausbeute anfällt.

Die 6,7-Dialkoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dione (**8**) ließen sich leicht dehydrieren. So lieferte die Einwirkung von 1,2 Äquivalenten Brom auf **8a–e** in siedendem Tetrachlormethan die entsprechenden 6,7-Dialkoxy-cyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dione (**9a–e**) (Schema 1).

Einsatz von 1-Alkoxy'-2-alkoxy''-4-(1-alkenyl)-benzolen

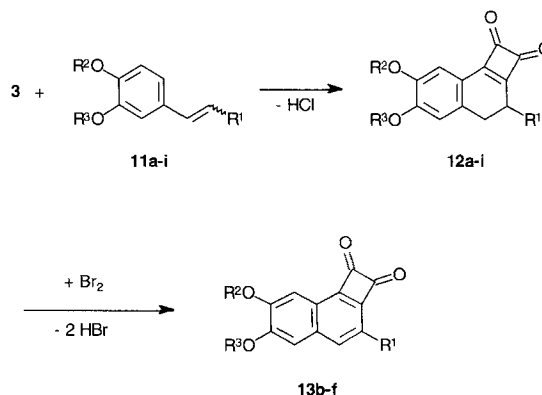
2-Ethoxy-1-methoxy-4-(1-propenyl)benzol (**11a**) wurde mit Semiquadratsäurechlorid (**3**) nach Methode B umgesetzt. Überraschend fiel nicht das erwartete 6-Ethoxy-7-methoxy-3-methyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (**12a**) an, sondern in geringer Ausbeute eine chlorhaltige Verbindung **B-3**.



Ihre Elementaranalyse ließ auf das Grundgerüst von **B-1** als Strukturelement rückschließen, dem die Substituenten OEt und OMe in den Ringpositionen 6 und 7 und die Methylgruppe in der Ringposition 3 zugeordnet sind. Folglich schlagen wir für **B-3** die angegebene Struktur vor. Demgegenüber lieferte Methode A das erwartete Produkt **12a** in 34% Ausbeute.

Abweichend von diesem Befund lieferte die Umsetzung des zu **11a** stellungsisomeren 1-Ethoxy-2-methoxy-4-(1-propenyl)benzols (**11b**) mit Semiquadratsäurechlorid (**3**) nach Methode B das erwartete 7-Ethoxy-6-methoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (**12b**). Als Nebenprodukt fiel das Dimerisierungsprodukt **10b** [18] des (1-Propenyl)benzols (**11b**), in 12% Ausbeute an. Die Reaktionsführung nach Methode A lieferte **12b**; hierbei fiel **10b** in 26% Ausbeute an (Schema 2). Der Einsatz der homologen (1-Alkenyl)benzole **11c–f**, von 4-Ethoxy-3-methoxystyrol (**11g**) sowie der 2-Methoxy-1-propoxy [und 1-*i*-propoxy]-4-(1-propenyl)benzole (**11h, i**) führte zu den Dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dionen (**12b–i**) (Schema 2).

Die Einwirkung von 1,2 Äquivalenten Brom auf die 3-Alkyl-7-ethoxy-6-methoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dione (**12b–f**) in siedendem Tetrachlormethan bewirkte glatte Dehydrierung. In Ausbeuten von



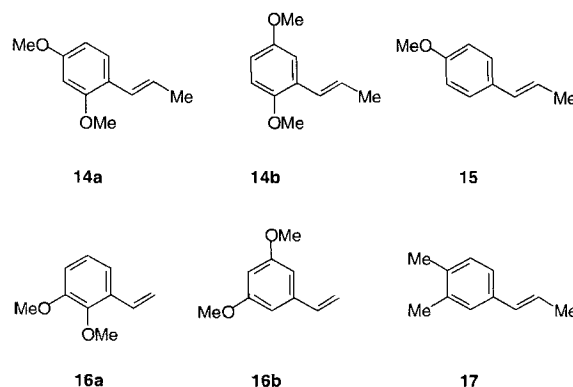
11–13	R ¹	R ²	R ³	11–13	R ¹	R ²	R ³
a	Me	Me	Et	f	Bu	Et	Me
b	Me	Et	Me	g	H	Et	Me
c	Et	Et	Me	h	Me	Pr	Me
d	Pr	Et	Me	i	Me	<i>i</i> -Pr	Me
e	<i>i</i> -Pr	Et	Me				

Schema 2

51–75% gelangten wir zu den 3-Alkyl-7-ethoxy-6-methoxycyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dionen (**13b–f**) (Schema 2).

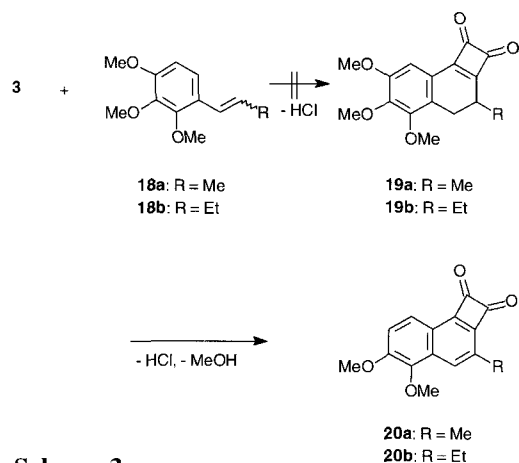
Es lag nahe, die vorstehend aufgezeigte Anellierung der 1,2-Dialkoxy-4-(1-alkenyl)benzole **6** und **11** auf stellungsisomere Dialkoxy-(1-alkenyl)benzole und weitere (1-Alkenyl)benzole auszudehnen.

Bei der Einwirkung von **3** auf 1,3-Dimethoxy-4-(1-propenyl)benzol (**14a**) und 1,4-Dimethoxy-2-(1-propenyl)benzol (**14b**) nach Methode A fand keine Reaktion statt. Unter den Bedingungen der Methode B wurden dunkle Öle erhalten, aus denen sich definierte Stoffe nicht abtrennen ließen. Weiterhin gelang es uns nicht, 1-Methoxy-4-(1-propenyl)benzol (Anethol) (**15**) mit Semiquadratsäurechlorid (**3**) zu anellieren. Gleiches gilt für 2,3-Dimethoxystyrol (**16a**) und 3,5-Dimethoxystyrol (**16b**). Überraschend wurde auch bei der Einwirkung von **3** auf 1,2-Dimethyl-4-(1-propenyl)benzol (**17**) -sowohl nach Methode A als auch B- keine Anellierung beobachtet.



Einsatz von 1,2,3-Trimethoxy-4-(1-alkenyl)benzolen: Ein unerwarteter Reaktionsverlauf

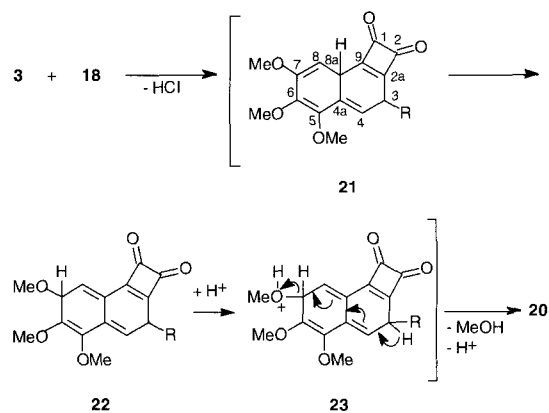
Eine Lösung von Semiquadratsäurechlorid (**3**) und 1,2,3-Trimethoxy-4-(1-propenyl)benzol **18a** wurde 3 d bei Raumtemperatur belassen und anschließend säulenchromatographisch aufgearbeitet. Es zeigte sich, daß keine Reaktion stattgefunden hatte. Dann wurde eine Lösung von **3** und **18a** in Chloroform 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung lieferte in sehr geringer Ausbeute (säulenchromatographisch: 5%; Extraktion und nachfolgende Kristallisation: 6%) eine Verbindung **C**. Ihre Elementaranalyse ($C_{15}H_{12}O_4$) und das Massenspektrum (M^+ : $m/e = 256$) schlossen die erwartete Struktur **19a** aus und wiesen auf die Eliminierung von Chlorwasserstoff und Methanol hin. Das IR-Spektrum sicherte ein Cyclobutendion-System als Strukturelement von **C** durch starke Banden bei 1790 und 1760 cm^{-1} ($C=O$) sowie durch eine Bande mittlerer Intensität bei 1620 cm^{-1} ($C=C$) ab. Dieser Befund wurde durch das Massenspektrum gestützt, in dem zwei intensive Massenslinien bei $m/e = 228$ ($M^+ - CO$) sowie $m/e = 200$ ($M^+ - 2CO$) auftraten. Das 1H -NMR Spektrum wies neben einer Methylgruppe ($d/ppm = 2,67$) und zwei Methoxygruppen ($d/ppm = 4,00$; $d/ppm = 4,04$) drei aromatische Protonen (AB-System und Singulett, zusammenfallend) auf. NOE-Differenz-Experimente (Einstrahlen auf die Signale der Methoxygruppen bei $d/ppm = 4,04$ und $d/ppm = 4,00$) ergaben einen Kern-Overhauser-Effekt für das aromatische Proton, das als Dublett bei $d/ppm = 7,45$ erscheint, bzw. für das aromatische Proton, das als Singulett bei $d/ppm = 8,09$ auftritt. Diese Befunde legen für **C** in eindeutiger Weise die Struktur eines 5,6-Dimethoxy-3-methylcyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dions (**20a**) fest (Schema 3).



Schema 3

In analoger Weise gelang die Darstellung des 3-Ethyl-5,6-dimethoxy-cyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dions (**20b**). Demgegenüber ließ sich die Reaktion nicht auf weitere 1,2,3-Trimethoxy-(1-alkenyl)benzole (1,2,3-Trimethoxy-

oxy-4-(1-pentenyl)benzol, 1,2,3-Trimethoxy-4-(3-methyl-1-butenyl)benzol, 2,3,4-Trimethoxystyrol) ausdehnen. Es kann ausgeschlossen werden, daß **20** in einer Folgereaktion aus **19** hervorgeht. Wir nehmen vielmehr an, daß Semiquadratsäurechlorid (**3**) und die 1,2,3-Trimethoxy-4-(1-alkenyl)benzole **18** zunächst in gewohnter Weise (siehe Schema 1) in einer Diels-Alder Reaktion mit nachfolgender Abspaltung von Chlorwasserstoff unter Bildung der Zwischenstufen **21** reagieren.



Schema 4

Entgegen der Erwartung erfährt **21** jedoch nicht Umlagerung im Allyl-System C-8a, C-4a, C-4 einhergehend mit einer Aromatisierung der 1,3-Cyclohexadien-Einheit und Bildung von **19**, sondern vielmehr im Allyl-System C-8a, C-8, C-7, wobei **22** entsteht. Der Grund hierfür ist in der Anwesenheit dreier Methoxygruppen und der damit verbundenen Erhöhung der Elektronendichte zu vermuten. **22** stabilisiert sich durch Abspaltung von Methanol und Rearomatisierung der 1,3-Cyclohexadien-Einheit, so daß **20** anfällt.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß eine Darstellung von Dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dionen durch Anellierung von Alkoxy-(1-alkenyl)benzolen mit Semiquadratsäurechlorid möglich ist, daß ihr jedoch enge Grenzen gesetzt sind. Dies gilt sowohl für die Anzahl als auch die Anordnung der Alkoxygruppen. Nur bei zwei – gleichen oder verschiedenen – Alkoxygruppen in den 3- und 4- Positionen des (1-Alkenyl)benzols wird obige Anellierung beobachtet. Sie unterbleibt bei einer Anordnung der beiden Alkoxygruppen in anderen Positionen und auch bei Ersatz der beiden Alkoxygruppen in den Positionen 3 und 4 des Benzolkernes durch Methylgruppen. Sie wird ebenfalls nicht beobachtet bei Vorhandensein von nur einer Alkoxygruppe im (1-Alkenyl)benzol. Treten drei Alkoxygruppen in den Positionen 3,4,5 des (1-Alkenyl)benzols auf, findet eine neuartige Anellierung unter Eliminierung von HCl und MeOH und Bildung von 3-Alkyl-5,6-dimethoxy-cyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dionen statt. Da-

mit wird offenbar, daß der Dien-Charakter von (1-Alkenyl)benzolen dann besonders stark ausgeprägt ist, wenn die Positionen 3 und 4 des Benzolkernes mit Alkoxygruppen besetzt sind.

Vorliegende Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, finanziell gefördert, wofür wir sehr herzlich danken. Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. J. Henatsch, Fachhochschule Fresenius, Idstein, für GC-Messungen, Herrn Prof. Dr. H. Meier, Universität Mainz, für die Genehmigung zur Aufnahme von NMR- und Massenspektren, Herrn H. Kolshorn, Universität Mainz, für die NOE-Messungen sowie Herrn Dr. G. Penzlin, Beilstein-Institut, Frankfurt am Main, für die Beratung in Nomenklaturfragen. Schließlich danken wir der Bayer AG, Leverkusen, für großzügige Chemikalienspenden.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrograph 1310. – ^1H -NMR-Spektren: Bruker AM 400 (400 MHz), Tetramethylsilan als interner Standard. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AM 400 (100,6 MHz), Tetramethylsilan als interner Standard. – Massenspektren: Varian MAT CH 7A (Ionisierungsenergie 70 eV). GC/MS-Spektren: Hewlett-Packard 5890, Serie II, Kapillarsäule DB 624, J&W (30m \times 0,25 mm \times 0,25 μm) mit He als Trägergas. Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Mainz durchgeführt. Für analytische Dünnschichtchromatographie wurden mit Kieselgel beschichtete Platten verwendet (Kieselgel 60, F254, Schichtdicke 0,2 mm; Riedel de Haen, Seelze). Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel (Kieselgel 60, 70–230 mesh; Merck, Darmstadt) verwendet.

Semiquadratsäurechlorid (**3**) wurde durch Umsetzung von Semiquadratsäure [19] mit Oxalylchlorid [13] oder mit Phosgen [15] dargestellt. 3,4-Diethoxybenzaldehyd wurde durch Vilsmeier-Synthese aus 1,2-Diethoxybenzol (Lancaster) erhalten. Farbloses Öl; Ausb. 78%. *Kp.* 95 °C/0,15 mbar. (159–160 °C/12 mm [20]). Folgende (1-Alkenyl)benzole waren käuflich erhältlich (A: Aldrich, S: Schweizerhall): Isoeugenol (A), Isoeugenolmethylether (**6a**) (A) (Verhältnis *E/Z*: 93/7), 3,4-Dimethoxystyrol (**6h**) (A), 4-Ethoxy-3-methoxy-propenylbenzol (Isoeugenolethylether) (**11b**) (S) (Verhältnis *E/Z*: 100/0), Anethol (**15**) (A). Die anderen wurden wie folgt dargestellt:

Methode I (Grignard-Reaktion und nachfolgende Dehydrierung des Alkohols). Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung der jeweiligen Carbonylverbindung (0,1 Mol) in Diethylether (200 mL) wurde unter Rühren und Kühlen zur Lösung eines Alkylmagnesiumhalogenids (0,11 Mol) in Diethylether (100–200 mL) getropft und 30 min zum Sieden erhitzt. Die auf 0 °C abgekühlte Lösung wurde zuerst mit Wasser (100 mL) und anschließend mit halbkonzentrierter HCl (40 mL) versetzt. Die organische Phase wurde mit Diethylether (3 \times 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 \times 150 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der

ölige Rückstand wurde 2 h auf 170 °C erhitzt und das gebildete Wasser kontinuierlich abdestilliert. Die so erhaltenen Diene wurden im Vakuum destilliert bzw. umkristallisiert.

Zur Darstellung von Verbindung **14a** wurde der ölige Rückstand in Acetanhydrid 5 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (150 mL) gewaschen und mit Diethylether (50 mL) versetzt. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und mit Diethylether (3 \times 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 \times 50 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert.

Zur Darstellung von Verbindung **17** wurde der ölige Rückstand in Toluol aufgenommen, nach Zugabe von 4-Toluolsulfonsäure (katalytische Menge) 1 h am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt und wie vorstehend aufgearbeitet.

Methode II (Wittig-Reaktion). Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung des jeweiligen Benzaldehyds (0,1 Mol) in THF (70 mL) wurde zur Suspension von *K-t*-Butylat (16,83 g, 0,15 Mol) und Methyltriphenylphosphoniumiodid (60,63 g, 0,15 Mol), in THF (150 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Wasser (100 mL) wurde das THF im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit Diethylether (150 mL) versetzt. Die etherische Phase wurde abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde mit Diethylether (3 \times 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 \times 100 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Petrolether (5 \times 50 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde im Vakuum destilliert.

Methode III (Alkylierung von Isoeugenol). Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von Isoeugenol (16,42 g, 0,1 Mol) im jeweiligen Alkylalkohol (50 mL) wurde eine Lösung von KOH (6,8 g, 0,12 Mol) in Wasser (20 mL) getropft. Es wurde zum Sieden erhitzt und eine Lösung des entsprechenden Alkylbromids (0,15 Mol) im jeweiligen Alkylalkohol (50 mL) tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde sodann 1,5 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde im Vakuum eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Wasser (100 mL) versetzt und mit Diethylether (3 \times 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 \times 100 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert.

6,7-Dialkoxy-3-alkyl-3,4-dihydrocyclobuta[a]naphthalen-1,2-dione (**8a-j**) und 6-Alkoxy'-7-alkoxy''-3-alkyl-3,4-dihydrocyclobuta[a]naphthalen-1,2-dione (**12a-i**). Allgemeine Arbeitsvorschriften

Methode A: 1,16 g (10 mMol) Semiquadratsäurechlorid (**3**) und 10 mMol Dialkoxy-(1-alkenyl)benzol **6a-j** bzw. **11a-i** wurden in 25 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich tiefrot färbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Das zu-

rückbleibende, rotbraune Öl wurde 30 min. im Vakuum auf 80 °C erwärmt, wobei Abspaltung von HCl erfolgte. Die erhaltene zähe braune Masse wurde säulenchromatographisch getrennt. (Kieselgel G60, 200 mesh, 500 g, Dichlormethan/Aceton 50:1 als Eluens).

Methode B: 1,16 g (10 mMol) Semi-quadratsäurechlorid (**3**) und 10 mMol Dialkoxy-(1-alkenyl)benzol **6a–j** bzw. **11a–i** wurden vereinigt und unter magnetischem Rühren im Verlauf von 4 Stunden von Raumtemperatur auf 70 °C aufgeheizt, wobei sich das Reaktionsgemisch tiefrot färbte. Anschließend wurde 1 Stunde bei 80 °C im Wasserstrahlvakuum belassen, wobei HCl-Abspaltung eintrat. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich hierbei von dunkelrot nach braun. Das zähe, dunkelbraune Öl wurde dreimal mit jeweils 20 ml *n*-Hexan heiß durchgearbeitet. Anschließend wurde mit Ethanol versetzt, wobei Kristallisation eintrat. Die erhaltenen Kristalle wurden zweimal aus Ethanol umkristallisiert.

6,7-Dimethoxy-3-methyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (**8a**)

Methode A: In der Reihenfolge der Elution:

6a: 0,08 g (4%). Verbindung **A:** *F.* 146–149 °C (Zers.). Ausb. 0,13 g. – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 3060, 2950, 2900, 2810, 1750, 1590, 1510, 1260, 1240, 1040. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 2,27 (s, 3 H; CH₃), 3,90 (s, 3 H; OCH₃), 3,92 (s, 3 H; OCH₃), 6,92 (d, 1 H; *J* = 8,4 Hz), 7,03 (s, 1 H), 7,20 (d, 1 H; *J* = 8,4 Hz), 8,01 (s, 1 H), 9,05 (s, 1 H). – MS: *m/e* (%) = 258 (23; M⁺), 243 (28), 227 (100), 159 (39).

9a: *F.* 257–258 °C. Ausb. 0,37 g (15%).

8a: Gelbe Kristalle. *F.* 184–185 °C (Ethanol). Ausb. 0,50 g (20%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2960, 2920, 2820, 1765, 1600, 1540, 1510, 1270, 1220, 1040. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 291 (4,07), 245 (4,21), 202 (4,30) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,38 (d, 3 H; CH₃, *J*_{H-3, CH3} = 7,1 Hz), 2,79 (dd, 1 H;

H-4, *J*_{H-3, H-4} = 9,3 Hz, *J*_{H-4, H-4'} = 16,5 Hz), 3,13 (dd, 1 H; H-4', *J*_{H-3, H-4'} = 7,9 Hz), 3,30–3,38 (m, 1 H; H-3), 3,89 (s, 3 H; OCH₃), 3,93 (s, 3 H; OCH₃), 6,82 (s, 1 H; H-5), 7,20 (s, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 16,96, 29,47, 35,96, 56,17, 56,31, 109,43, 111,89, 118,01, 131,91, 148,46, 153,93, 191,86, 193,56, 193,78, 199,19. – MS: *m/e* (%) = 258 (83; M⁺), 230 (100), 202 (72), 128 (28), 115 (67).

C₁₅H₁₄O₄ Ber.: C 69,76 H 5,46
(258,26) Gef.: C 69,66 H 5,43.

Methode B: Ausb. 0,69 g (27%).

3-Ethyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (**8b**)

Methode B: Gelbe Kristalle. *F.* 146–147 °C (Ethanol). Ausb. 0,90 g (33%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2950, 2920, 1770, 1745 (Spitzen), 1600, 1540, 1510, 1265, 1215, 1170, 1040. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 291 (4,04), 246 (4,20), 202 (4,31) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,07 (t, 3 H; CH₂–CH₃, *J* = 7,5 Hz), 1,63–1,86 (m, 2 H; CH₂), 2,85 (dd, 1 H; H-4, *J*_{H-3, H-4} = 8,2 Hz, *J*_{H-4, H-4'} = 16,0 Hz), 3,10–3,14 (m, 2 H; H-3, H-4), 3,88 (s, 3 H; OCH₃), 3,90 (s, 3 H; OCH₃), 6,82 (s, 1 H; H-5), 7,19 (s, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 11,69, 25,34, 33,47, 36,62, 56,12, 56,24, 109,35, 111,84, 117,98, 132,24, 148,35, 153,90, 192,05, 194,52, 194,76, 199,00. – MS: *m/e* (%) = 272 (33; M⁺), 244 (10), 216 (38), 229 (100), 115 (25).
C₁₆H₁₆O₄ Ber.: C 70,58 H 5,92
(272,30) Gef.: C 70,27 H 5,81.

6,7-Dimethoxy-3-*n*-propyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (**8c**)

Methode B: Gelbe Kristalle. *F.* 143–145 °C (Ethanol). Ausb. 0,83 g (29%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2950–2920, 2860, 1765, 1740 (Spitzen), 1600, 1540, 1510, 1270, 1230, 1210, 1170, 1050. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 291 (4,06), 246 (4,21),

Tab. 1 Physikalische Daten und Ausbeuten der dargestellten (1-Alkenyl)benzole **6**, **11**, **14**, **16–18**

Dien	Methode	Summenformel	<i>Kp.</i> (°C/p) bzw. <i>F.</i> (°C)	Ausbeute (%)	Reinheit (%)	Verhältnis (E)/(Z)
6b	I	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	150–152/12mm, 86–90/0,07mm [21]	76	90	94/6
6c	I	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	160–163/12mm, 101–105/0,03mm [21]	72	93	95/5
6d	I	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	160–162/15mm	80	97	97/3
6e	I	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	173–176/13mm, 110–115/0,03mm [21]	72	97	93/7
6f	I	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	69–70 (MeOH)	55	98	96/4
6g	I	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	99–100/0,05mbar, 75/0,3mm [22]	51	98	—
6h	II	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	83–85/0,15mbar, 120–125/10mm [23]	64	92	—
6i	I	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	90–96/0,12mbar, 54 [24]	40	98	71/29
6j	I	C ₁₅ H ₂₀ O ₂	42–43 (MeOH)	30	97	91/9
11a	I	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	43–45 (MeOH), 49–50 [25]	75	98	100/0
11c	I	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	37–39 (MeOH)	81	95	100/0
11d	I	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	66–68 (MeOH)	53	98	100/0
11e	I	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	56–58 (MeOH)	75	98	100/0
11f	I	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	36–37 (MeOH)	70	98	100/0
11g	II	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	73–75/0,06mm (Ref. [26])	79	95	—
11h	III	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	48–49 (MeOH), 50–51 [27]	59	98	84/16
11i	III	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	103–108/0,3mbar, 117–118/1–2mm [27]	73	96	84/16
14a	I	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	104–108/4mm (Ref. [28])	46	97	86/14
14b	I	C ₁₁ H ₁₄ O ₂	101–106/4mm, 132–135/14mm [29]	44	96	95/5
16a	II	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	60–62 °C/0,12mbar, 117/11mm [30]	77	98	—
16b	II	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	69–71 °C/0,12mbar (Ref. [31])	82	98	—
17	I	C ₁₁ H ₁₄	84–86/4mm, 165–168/16mm [32]	69	98	93/7
18a	I	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	99–101/6mbar (Ref. [33])	60	90	93/7
18b	I	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	93–95/0,01mbar	73	95	95/5

203 (4,29) nm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0,92$ (t, 3 H; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $J = 7,2$ Hz), 1,43–1,79 (m, 4 H; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 2,83 (dd, 1 H; H-4, $J_{\text{H-3, H-4}} = 8,3$ Hz, $J_{\text{H-4, H-4'}} = 16,4$ Hz), 3,12 (dd, 1 H; H-4', $J_{\text{H-3, H-4'}} = 7,9$ Hz), 3,24 (m, 1 H; H-3), 3,88 (s, 3 H; OCH_3), 3,92 (s, 3 H; OCH_3), 6,82 (s, 1 H; H-5), 7,12 (s, 1 H, H-8). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 13,85, 20,31, 33,75, 34,32, 34,70, 56,10, 56,22, 109,33, 111,87, 117,96, 132,15, 148,34, 153,89, 191,87, 194,51, 194,74, 199,23$. – MS: m/e (%) = 286 (64; M^+), 258 (35), 230 (23), 202 (100), 115 (32).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ Ber.: C 71,31 H 6,34
(286,33) Gef.: C 70,97 H 6,35.

6,7-Dimethoxy-3-*i*-propyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (8d)

Methode A: In der Reihenfolge der Elution:

6d: 0,61 g (32%).

2-Chlor-6,7-dimethoxy-3-*i*-propylcyclobuta[*a*]naphthalen-1(2H)-on (B-1)

F. 167–170 °C. Ausb. 0,13 g (5%). – IR (KBr) $\nu/\text{cm}^{-1} = 2950, 2900, 2810, 1750, 1600, 1510, 1260, 1210, 1040$. – MS: m/e (%) = 306 (24; M^+), 306 (71; M^+), 269 (100), 241 (80), 228 (83).

8d: Gelbe Kristalle. *F.* 151–152 °C (Ethanol). Ausb. 0,85 g (44%). – IR (KBr) $\nu/\text{cm}^{-1} = 2960, 2860, 1750, 1605, 1510, 1270, 1240, 1210, 1165, 1040$. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 291 (4,07), 246 (4,21), 203 (4,33) nm. – MS: m/e (%) = 286 (57; M^+), 258 (50), 230 (16), 215 (100), 115 (24).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ Ber.: C 71,31 H 6,34
(286,33) Gef.: C 71,22 H 6,20.

Methode B: Ausb. 1,15 g (40%).

3-*n*-Butyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (8e)

Methode B: Gelbe Kristalle. *F.* 119–120 °C (Ethanol). Ausb. 0,72 g (24%). – IR (KBr) $\nu/\text{cm}^{-1} = 2960, 2920, 1770\text{--}1740, 1600, 1560, 1510, 1270, 1240, 1210, 1170, 1045$. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 291 (4,02), 246 (4,22), 203 (4,31) nm. – MS: m/e (%) = 300 (58; M^+), 272 (34), 244 (10), 229 (100), 115 (27).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ Ber.: C 71,98 H 6,71
(300,35) Gef.: C 71,60 H 6,76.

3-*t*-Butyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (8f)

Methode B: Gelbe Kristalle. *F.* 178–179 °C (Ethanol). Ausb. 0,75 g (30%). – IR (KBr) $\nu/\text{cm}^{-1} = 2960, 2900, 2860, 1780, 1750$ (Spitzen), 1600, 1545, 1510, 1270, 1275, 1215, 1170, 1060. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 292 (4,13), 244 (4,09), 202 (4,43) nm. – MS: m/e (%) = 300 (73; M^+), 272 (52), 244 (9), 228 (43), 216 (100), 188 (96).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ Ber.: C 71,98 H 6,71
(300,35) Gef.: C 71,75 H 6,65.

6,7-Dimethoxy-4-methyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (8g)

Methode A: In der Reihenfolge der Elution:

2-Chlor-6,7-dimethoxy-2-methylcyclobuta[*a*]naphthalen-1(2H)-on (B-2)

F. 181–183 °C. Ausb. 0,13 g (5%). – IR (KBr) $\nu/\text{cm}^{-1} = 2960, 2920, 2820, 1810, 1755, 1615, 1565, 1510, 1280, 1235, 1210, 1015$. – MS: m/e (%) = 278 (23; M^+), = 276 (48; M^+), 213

(100), 155 (21).

8g: Orangefarbene Kristalle. *F.* 176–178 °C (Ethanol). Ausb. 0,61 g (24%). – IR (KBr) $\nu/\text{cm}^{-1} = 2960, 2920, 1775, 1750$ (Spitzen), 1590, 1540, 1510, 1290, 1260, 1200, 1040. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,22$ (d, 3 H; CH_3 , $J_{\text{H-4, CH}_3} = 7,1$ Hz), 2,91 (dd, 1 H; H-3, $J_{\text{H-3, H-4}} = 4,6$ Hz, $J_{\text{H-3, H-3'}} = 19,0$ Hz), 3,13 (dd, 1 H; H-3', $J_{\text{H-3', H-4}} = 7,6$ Hz), 3,21–3,26 (m, 1 H; H-4), 3,88 (s, 3 H; OCH_3), 3,93 (s, 3 H; OCH_3), 6,85 (s, 1 H; H-5), 7,20 (s, 1 H, H-8). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 22,93, 29,73, 32,93, 56,13, 56,24, 109,52, 110,88, 117,12, 138,01, 148,31, 154,13, 192,06, 194,48, 195,06$. – MS: m/e (%) = 258 (65; M^+), 230 (100), 202 (49), 128 (40), 115 (88).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ Ber.: C 69,76 H 5,46
(258,26) Gef.: C 69,72 H 5,52.

6,7-Dimethoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (8h)

Methode A: Orangefarbene Kristalle. *F.* 201–203 °C (Ethanol). Ausb. 0,25 g (10%). – IR (KBr) $\nu/\text{cm}^{-1} = 3070, 3000, 2930, 2900, 2820, 1775, 1750$ (Spitzen), 1595, 1540, 1510, 1380, 1270, 1240, 1205, 1040. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 3,07$ (s, 4 H; H-3, H3', H-4, H-4'), 3,88 (s, 3 H; OCH_3), 3,92 (s, 3 H; OCH_3), 6,82 (s, 1 H; H-5), 7,18 (s, 1 H, H-8). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 21,91, 26,91, 56,13, 56,25, 109,47, 111,74, 118,11, 132,06, 148,39, 153,87, 192,94, 194,44, 194,47, 195,78$. – MS: m/e (%) = 244 (36; M^+), 216 (58), 188 (100), 145 (50), 127 (29), 115 (36).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ Ber.: C 68,85 H 4,95
(244,25) Gef.: C 68,98 H 5,07.

6,7-Diethoxy-3-methyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (8i)

Methode A: In der Reihenfolge der Elution:

10a: *F.* 98 °C (Zers.). Ausb. 1,27 g (62%). – IR (KBr) $\nu/\text{cm}^{-1} = 3020, 2940, 2880, 2840, 1590, 1580, 1510, 1440, 1250, 1200, 1125$. – MS: m/e (%) = 412 (100; M^+), 383 (90).

$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_4$ Ber.: C 74,69 H 8,79
(412,60) Gef.: C 74,62 H 8,69.

8i: Gelbe Kristalle. *F.* 136–137 °C (Ethanol). Ausb. 0,36 g (13%). – IR (KBr) $\nu/\text{cm}^{-1} = 2960, 2920, 2860, 1760, 1595, 1540, 1510, 1370, 1270, 1220, 1040$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,38$ (d, 3 H; CH_3 , $J_{\text{H-3, CH}_3} = 7,2$ Hz), 1,41–1,48 (m, 6 H; $2\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 2,76 (dd, 1 H; H-4, $J_{\text{H-3, H-4}} = 9,5$ Hz, $J_{\text{H-4, H-4'}} = 16,5$ Hz), 3,09 (dd, 1 H; H-4', $J_{\text{H-3, H-4'}} = 7,8$ Hz), 3,30–3,36 (m, 1 H; H-3), 4,05–4,16 (m, 4 H; $2\times\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 6,80 (s, 1 H; H-5), 7,18 (s, 1 H, H-8). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 14,55, 14,60, 16,87, 29,43, 35,86, 64,70, 64,91, 111,24, 113,18, 117,75, 131,86, 147,85, 153,80, 191,87, 194,57, 194,83, 198,92$. – MS: m/e (%) = 286 (48; M^+), 258 (67), 230 (52), 201 (22), 173 (100), 145 (28), 115 (32).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ Ber.: C 71,31 H 6,34
(286,33) Gef.: C 71,09 H 6,36.

6,7-Diethoxy-3-*i*-propyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (8j)

Methode B: **8j:** Gelbe Kristalle. *F.* 127–128 °C (Ethanol). Ausb. 0,82 g (26%). – IR (KBr) $\nu/\text{cm}^{-1} = 2960, 2880, 1780, 1760$ (Spitzen), 1600, 1540, 1510, 1380, 1280, 1210, 1170, 1030. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 292 (3,88), 205 (4,48), 196 (4,31) nm. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1,00$ (d, 3 H; CH-CH_3 , $J_{\text{CH, CH}_3} = 6,8$ Hz), 1,08 (d, 3 H; CH-CH_3), 1,41–1,48 (m, 6 H; $2\times\text{OCH}_2\text{-CH}_3$), 2,01–2,08 (m, 1 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),

2,91–3,04 (m, 2 H; H-4, H-4'), 3,10–3,15 (m, 1 H; H-3), 4,05–4,16 (m, 4 H; 2OCH₂–CH₃), 6,81 (s, 1 H; H-5), 7,19 (s, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,61, 14,66, 19,80, 20,58, 30,69, 31,23, 42,30, 64,75, 64,96, 111,28, 113,04, 117,89, 132,72, 147,84, 153,92, 192,83, 194,52, 194,85, 198,49. – MS: *m/e* (%) = 314 (95; M⁺), 286 (100), 258 (38), 160 (59), 141 (20)

C₁₉H₂₂O₄ Ber.: C 72,50 H 7,05
(314,34) Gef.: C 72,23 H 6,94.

6-Ethoxy-7-methoxy-3-methyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (12a)

Methode A: In der Reihenfolge der Elution:

11a: 0,20 g (10%).

12a: Orangefarbene Kristalle. *F.* 169–170 °C (Ethanol). Ausb. 0,83 g (34%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2980, 2950, 2888, 1770, 1605, 1550, 1520, 1380, 1280, 1230, 1210, 1050. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,36 (d, 3 H; CH₃, *J*_{H-3, CH₃} = 7,2 Hz), 1,46 (t, 3 H; OCH₂–CH₃, *J*_{CH₂-CH₃} = 7,0 Hz), 2,76 (dd, 1 H; H-4, *J*_{H-3, H-4} = 9,5 Hz, *J*_{H-4, H-4'} = 16,4 Hz), 3,09 (dd, 1 H; H-4', *J*_{H-3, H-4'} = 7,8 Hz), 3,30–3,36 (m, 1 H; H-3), 3,86 (s, 3 H; OCH₃), 4,13 (q, 2 H; OCH₂–CH₃), 6,80 (s, 1 H; H-5), 7,17 (s, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,57, 16,90, 29,46, 35,89, 56,27, 64,68, 109,61, 112,85, 117,74, 131,93, 148,55, 153,43, 191,82, 194,54, 194,84, 199,03. – MS: *m/e* (%) = 272 (75; M⁺), 244 (100), 216 (73), 188 (70), 173 (85), 145 (55), 115 (98).

C₁₆H₁₆O₄ Ber.: C 70,58 H 5,92
(272,30) Gef.: C 70,49 H 5,83.

7-Ethoxy-6-methoxy-3-methyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (12b)

Methode A: In der Reihenfolge der Elution:

11b: 0,08 g (4%).

10b: *F.* 127–128 °C. Ausb. 0,48 g (26%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 3040, 2950, 2890, 2859, 1590, 1500, 1460, 1260, 1210, 1150, 1125, 1035. – MS: *m/e* (%) = 384 (51; M⁺), 355 (70), 232 (54), 124 (89), 43 (100).

12b: Orangefarbene Kristalle. *F.* 151–152 °C (Ethanol). Ausb. 0,73 g (28%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2960, 2920, 2880, 1760, 1595, 1540, 1510, 1365, 1265, 1220, 1200, 1045. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 289 (3,95), 243 (4,09), 205 (4,42) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,35 (d, 3 H; CH₃, *J*_{H-3, CH₃} = 7,2 Hz), 1,42 (t, 3 H; OCH₂–CH₃, *J*_{CH₂-CH₃} = 7,0 Hz), 2,75 (dd, 1 H; H-4, *J*_{H-3, H-4} = 9,5 Hz, *J*_{H-4, H-4'} = 16,4 Hz), 3,09 (dd, 1 H; H-4', *J*_{H-3, H-4'} = 7,8 Hz), 3,28–3,34 (m, 1 H; H-3), 3,89 (s, 3 H; OCH₃), 4,05 (q, 2 H; OCH₂–CH₃), 6,80 (s, 1 H; H-5), 7,14 (s, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,50, 16,78, 29,34, 35,75, 56,03, 64,66, 110,51, 111,97, 117,76, 131,80, 147,55, 154,11, 191,72, 194,45, 194,71, 198,97. – MS: *m/e* (%) = 272 (78; M⁺), 244 (100), 216 (77), 188 (74), 173 (87), 145 (52), 115 (97).

C₁₆H₁₆O₄ Ber.: C 70,58 H 5,92
(272,30) Gef.: C 70,44 H 5,71.

Methode B: **12b:** Ausb. 0,65 g (24%), **10b:** Isolierung erfolgte durch Abkühlen der vereinigten Hexan-Phasen. Ausb. 0,23 g (12%).

7-Ethoxy-6-methoxy-3-ethyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (12c)

Methode B: Orangefarbene Kristalle. *F.* 136–137 °C (Ethanol). Ausb. 0,73 g (26%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2950, 2920,

2850, 1765–1740, 1595, 1540, 1510, 1370, 1260, 1220, 1200, 1050. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 292 (4,02), 247 (4,19), 204 (4,31) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,06 (t, 3 H; CH₂–CH₃, *J*_{CH₂-CH₃} = 7,4 Hz), 1,43 (t, 3 H; OCH₂–CH₃, *J*_{CH₂-CH₃} = 7,0 Hz), 1,63–1,82 (m, 2 H; CH₂–CH₃), 2,83 (dd, 1 H; H-4, *J*_{H-3, H-4} = 8,4 Hz, *J*_{H-4, H-4'} = 16,0 Hz), 3,06–3,18 (m, 2 H; H-3, H-4'), 3,90 (s, 3 H; OCH₃), 4,06 (q, 2 H; OCH₂–CH₃), 6,81 (s, 1 H; H-5), 7,16 (s, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 11,63, 14,53, 25,27, 33,38, 36,57, 56,06, 64,70, 110,54, 111,96, 117,85, 132,11, 147,56, 154,16, 192,04, 194,49, 194,73, 198,85. – MS: *m/e* (%) = 286 (55; M⁺), 258 (70), 230 (82), 201 (41), 187 (100), 128 (46), 115 (76).

C₁₇H₁₈O₄ Ber.: C 71,31 H 6,34
(286,33) Gef.: C 71,17 H 6,46.

7-Ethoxy-6-methoxy-3-*n*-propyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (12d)

Methode B: Orangefarbene Kristalle. *F.* 123–124 °C (Ethanol). Ausb. 0,96 g (32%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2950, 2910, 2860, 1760–1740, 1595, 1540, 1510, 1375, 1270, 1220, 1200, 1050. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 292 (4,07), 247 (4,24), 204 (4,39) nm. – MS: *m/e* (%) = 300 (87; M⁺), 272 (56), 244 (33), 216 (100), 201 (37), 187 (79), 174 (54), 128 (30), 115 (61).

C₁₈H₂₀O₄ Ber.: C 71,98 H 6,71
(300,35) Gef.: C 71,95 H 6,76:

7-Ethoxy-6-methoxy-3-*i*-propyl-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (12e)

Methode A: In der Reihenfolge der Elution:

6e: 0,70 g (32%).

12e: Orangefarbene Kristalle. *F.* 133–134 °C (Ethanol). Ausb. 0,83 g (41%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 3080, 2950, 2920, 2860, 1770, 1750, (Spitzen), 1600, 1540, 1510, 1380, 1270, 1220, 1170, 1050. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 292 (4,03), 247 (4,19), 204 (4,36) nm. – MS: *m/e* (%) = 300 (99; M⁺), 272 (76), 244 (35), 230 (100), 201 (78), 174 (81), 115 (48).

C₁₈H₂₀O₄ Ber.: C 71,98 H 6,71
(300,35) Gef.: C 71,91 H 6,69.

Methode B: Ausb. 0,92 g (31%).

3-*n*-Butyl-7-ethoxy-6-methoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (12f)

Methode B: Orangefarbene Kristalle. *F.* 124–125 °C (Ethanol). Ausb. 1,11 g (35%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2950, 2910, 2860, 1760–1740, 1600, 1540, 1375, 1270, 1220, 1200, 1040. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 292 (4,04), 247 (4,23), 204 (4,37) nm. – MS: *m/e* (%) = 314 (15; M⁺), 286 (15), 258 (6), 243 (72), 187 (45), 131 (42), 127 (41), 115 (100).

C₁₉H₂₂O₄ Ber.: C 72,59 H 7,05
(314,38) Gef.: C 72,34 H 7,02.

7-Ethoxy-6-methoxy-3,4-dihydrocyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (12g)

Methode A: Gelborangefarbene Kristalle. *F.* 176–178 °C (Ethanol). Ausb. 0,52 g (20%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 3070, 2930, 2890, 2830, 1780–1740, 1600, 1545, 1510, 1380, 1270, 1235, 1205, 1175, 1050. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,43 (t, 3 H; OCH₂–CH₃, *J*_{CH₂-CH₃} = 7,0 Hz), 3,05 (t, 4 H; H-3, H-3', H-4, H-4'), 3,90 (s, 3 H; OCH₃), 4,06 (q, 2 H; OCH₂–CH₃), 6,81 (s, 1 H; H-5), 7,15 (s, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,60, 21,91, 26,90, 56,15, 64,79, 110,75, 111,94, 118,07, 132,00, 147,68, 154,20, 192,99,

194,47, 194,52, 195,74. – MS: m/e (%) = 258 (34; M⁺), 230 (50), 202 (100), 174 (31), 159 (42), 131 (48), 115 (13).

C₁₅H₁₄O₄ Ber.: C 69,76 H 5,46
(258,27) Gef.: C 69,55 H 5,55.

6-Methoxy-3-methyl-7-n-propoxy-3,4-dihydrocyclobuta[a]naphthalen-1,2-dion (12b)

Methode B: Gelbe Kristalle. *F.* 118–120 °C (Methanol). Ausb. 0,80 g (29%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2960, 2920, 2880, 1765, 1600, 1540, 1510, 1380, 1270, 1225, 1200, 1050. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 291 (3,85), 247 (3,98), 204 (4,46) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,01 (t, 3 H; OCH₂–CH₂–CH₃, $J_{\text{CH}_2\text{-CH}_3}$ = 7,0 Hz), 1,33 (d, 3 H; CH₃, $J_{\text{H-3, CH}_3}$ = 7,2 Hz), 1,77–1,82 (m, 2 H; OCH₂–CH₂–CH₃), 2,74 (dd, 1 H; H-4, $J_{\text{H-3, H-4}}$ = 9,7 Hz, $J_{\text{H-4, H-4'}}$ = 16,4 Hz), 3,08 (dd, 1 H; H-4', $J_{\text{H-3, H-4'}}$ = 7,8 Hz), 3,25–3,35 (m, 1 H; H-3), 3,87 (s, 3 H; OCH₃), 3,90 (t, 2 H; OCH₂–CH₂–CH₃, $J_{\text{OCH}_2\text{-CH}_2}$ = 6,8 Hz), 6,79 (s, 1 H; H-5), 7,12 (s, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 10,22, 16,75, 22,26, 29,33, 35,72, 56,02, 70,74, 110,72, 112,08, 117,72, 131,79, 147,77, 154,25, 191,69, 194,42, 194,73, 198,95. – MS: m/e (%) = 286 (76; M⁺), 258 (98), 230 (74), 188 (100), 173 (89), 115 (51).

C₁₇H₁₈O₄ Ber.: C 71,31 H 6,34
(286,33) Gef.: C 70,99 H 6,21.

6-Methoxy-3-methyl-7-i-propoxy-3,4-dihydrocyclobuta[a]naphthalen-1,2-dion (12i)

Methode B: Gelbe Kristalle. *F.* 133–135 °C (Methanol). Ausb. 0,25 g (9%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 3070, 2970, 2930, 2810, 1765, 1600, 1545, 1510, 1380, 1270, 1225, 1200, 1040. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 291 (3,88), 247 (4,02), 204 (4,51) nm. – MS: m/e (%) = 286 (57; M⁺), 258 (72), 230 (29), 188 (100), 173 (75), 115 (49).

C₁₇H₁₈O₄ Ber.: C 71,31 H 6,34
(286,33) Gef.: C 71,04 H 6,46.

2-Chlor-6-ethoxy-7-methoxy-3-methylcyclobuta[a]naphthalen-1(2H)-on (B-3)

Durch Umsetzung von Semiquadratsäurechlorid (3) mit 2-Ethoxy-1-methoxy-4-(1-propenyl)benzol (11a) nach Methode B: Gelbliche Kristalle. *F.* 181–183 °C (Methanol). Ausb. 0,20 g (8%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2970, 2920, 2820, 1760, 1630, 1570, 1510, 1490, 1435, 1270, 1235, 1215, 1040. – MS: m/e (%) = 292 (33; M⁺), 290 (100; M⁺), 227 (65).

C₁₆H₁₅ClO₃ Ber.: C 66,10 H 5,20 Cl 12,19
(290,75) Gef.: C 65,89 H 5,07 Cl 11,88.

6,7-Dialkoxy-3-alkylcyclobuta[a]naphthalen-1,2-dione (9a–e) und 6-Alkoxy-7-alkoxy-3-alkylcyclobuta[a]naphthalen-1,2-dione (13b–f). Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zur Suspension eines 6,7-Dialkoxy-3-alkyl-3,4-dihydrocyclobuta[a]naphthalen-1,2-dions **8** bzw. **13** (2,5 mMol) in 40 ml CCl₄ wurden 0,48 g (3 mMol) Brom zugegeben. Anschließend wurde unter magnetischem Rühren so lange zum Sieden erhitzt, bis keine HBr-Entwicklung mehr zu beobachten war (ca. 3–4 Stunden). Dann wurde auf –15 °C abgekühlt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und umkristallisiert.

6,7-Dimethoxy-3-methylcyclobuta[a]naphthalen-1,2-dion (9a)

Gelbe Kristalle. *F.* 260–262 °C (CCl₄). Ausb. 0,51 g (79%).

– IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2980, 2810, 1780, 1750, (Spitzen), 1610, 1510, 1480, 1390, 1280, 1230, 1210, 1040. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 291 (4,63), 253 (4,02), 226 (4,28), 199 (4,48) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 2,68 (d, 3 H; CH₃, $J_{\text{CH}_3, \text{H-4}}$ = 0,6 Hz), 4,05 (s, 3 H; OCH₃), 4,06 (s, 3 H; OCH₃), 7,25 (s, 1 H, H-4), 7,67 (s, 1 H; H-5), 7,70 (s, 1 H, H-8) ppm. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 17,65, 56,24, 56,49, 105,12, 107,08, 119,78, 128,44, 132,91, 135,40, 152,01, 153,75, 173,31, 173,99, 194,35, 194,84. – MS: m/e (%) = 256 (34; M⁺), 228 (61), 200 (100).

C₁₅H₁₂O₄ Ber.: C 70,31 H 4,72
(256,25) Gef.: C 70,50 H 4,62.

3-Ethyl-6,7-dimethoxycyclobuta[a]naphthalen-1,2-dion (9b)

Zitronengelbe Kristalle. *F.* 212–213 °C (CH₃CN). Ausb. 0,58 g (86%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2950, 2920, 2810, 1750, 1610, 1550, 1510, 1480, 1440, 1270, 1230, 1210, 1040. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 292 (4,69), 254 (4,14), 225 (4,40), 203 (4,40) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,41 (t, 3 H; CH₂–CH₃, $J_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ = 7,6 Hz), 3,00 (q, 2H, CH₂–CH₃), 4,05 (s, 6 H; 2OCH₃), 7,26 (s, 1 H, H-4), 7,64 (s, 1 H; H-5), 7,70 (s, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,40, 25,79, 56,23, 56,46, 105,14, 107,30, 119,88, 132,99, 132,71, 135,25, 152,10, 153,83, 173,52, 173,84, 193,84, 194,74. – MS: m/e (%) = 270 (44; M⁺), 242 (40), 214 (100), 199(41), 128 (41).

C₁₆H₁₄O₄ Ber.: C 71,10 H 5,22
(270,28) Gef.: C 70,90 H 5,11.

6,7-Dimethoxy-3-n-propylcyclobuta[a]naphthalen-1,2-dion (9c)

Zitronengelbe Kristalle. *F.* 201–203 °C (Aceton). Ausb. 0,46 g (65%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2950, 2810, 1750, 1610, 1510, 1490, 1430, 1270, 1240, 1210, 1040. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 292 (4,75), 254 (4,09), 224 (4,39), 205 (4,39) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 0,95 (t, 3 H; CH₂–CH₂–CH₃, $J_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ = 7,3 Hz), 1,77–1,86 (m, 2 H; CH₂–CH₂–CH₃), 2,91 (t, 2 H; CH₂–CH₂–CH₃, $J_{\text{CH}_2\text{-CH}_2}$ = 7,7 Hz), 4,03 (s, 3 H; OCH₃), 4,04 (s, 3 H; OCH₃), 7,25 (s, 1 H, H-4), 7,61 (s, 1 H; H-5), 7,67 (s, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 13,62, 23,31, 34,45, 56,20, 56,42, 105,03, 107,25, 119,82, 132,86, 133,68, 134,49, 152,04, 153,75, 173,37, 173,90, 193,88, 194,75. – MS: m/e (%) = 284 (70; M⁺), 256 (41), 228 (100), 200(95), 185 (38), 141 (28).

C₁₇H₁₆O₄ Ber.: C 71,82 H 5,67
(284,31) Gef.: C 71,71 H 5,75.

6,7-Dimethoxy-3-i-propylcyclobuta[a]naphthalen-1,2-dion (9d)

Zitronengelbe Kristalle. *F.* 218–219 °C (Aceton). Ausb. 0,44 g (62%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2975, 2810, 1750, 1610, 1540, 1510, 1480, 1440, 1270, 1240, 1210, 1040. – UV (MeOH) λ_{max} (log ϵ) = 292 (4,73), 254 (4,13), 225 (4,41), 202 (4,59) nm. – MS: m/e (%) = 284 (52; M⁺), 256 (43), 228 (100), 213(32), 155 (22), 139 (28).

C₁₇H₁₆O₄ Ber.: C 71,82 H 5,67
(284,31) Gef.: C 71,97 H 5,82.

3-n-Butyl-6,7-dimethoxycyclobuta[a]naphthalen-1,2-dion (9e)

Zitronengelbe Kristalle. *F.* 175–177 °C (Aceton). Ausb. 0,40 g (53%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2920, 2840, 1750, 1600, 1540,

1510, 1490, 1430, 1270, 1240, 1210, 1040. – UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) = 292 (4,77), 254 (4,18), 225 (4,44), 202 (4,45) nm. – MS: *m/e* (%) = 298 (42; M⁺), 270 (19), 242 (15), 227 (57), 200(100).

C₁₈H₁₈O₄ Ber.: C 72,47 H 6,08
(298,34) Gef.: C 72,46 H 6,20.

7-Ethoxy-6-methoxy-3-methylcyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (13b)

Gelbe Kristalle. *F.* 222–223 °C (CHCl₃/*n*-Hexan). Ausb. 0,51 g (75%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 3080, 2970, 2920, 2820, 1790–1750, 1605, 1510, 1465, 1390, 1275, 1230, 1210, 1045. – UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) = 292 (4,60), 254 (4,14), 227 (4,36), 205 (4,38) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,56 (t, 3 H; OCH₂–CH₃, *J*_{CH₂–CH₃} = 7,0 Hz), 2,66 (s, 3 H; CH₃), 4,04 (s, 3 H; OCH₃), 4,27 (q, 2 H; OCH₂–CH₃), 7,24 (s, 1 H, H-4), 7,64 (s, 1 H; H-5), 7,68 (s, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,37, 17,50, 56,11, 64,88, 105,72, 107,06, 119,78, 128,14, 132,66, 135,22, 151,38, 153,90, 173,21, 173,83, 194,25, 194,71. – MS: *m/e* (%) = 270 (28; M⁺), 242 (54), 214 (100), 143 (30), 115 (52).

C₁₆H₁₄O₄ Ber.: C 71,10 H 5,22
(270,28) Gef.: C 70,71 H 5,26.

7-Ethoxy-3-ethyl-6-methoxycyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (13c)

Gelbe Kristalle. *F.* 200–201 °C (Aceton). Ausb. 0,50 g (71%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 3060, 2970, 2920, 1780–1750, 1600, 1510, 1465, 1385, 1275, 1230, 1210, 1045. – UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) = 292 (4,53), 254 (4,20), 228 (4,38), 208 (4,35) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,40 (t, 3 H; CH₂–CH₃, *J*_{CH₂–CH₃} = 7,5 Hz), 1,55 (t, 3 H; OCH₂–CH₃, *J*_{CH₂–CH₃} = 7,0 Hz), 2,99 (q, 2 H; CH₂–CH₃), 4,04 (s, 3 H; OCH₃), 4,26 (q, 2 H; OCH₂–CH₃), 7,26 (s, 1 H, H-4), 7,63 (s, 1 H; H-5), 7,69 (s, 1 H, H-8). – MS: *m/e* (%) = 284 (33; M⁺), 256 (37), 228 (100), 199 (58), 128 (86), 115 (30).

C₁₇H₁₆O₄ Ber.: C 71,82 H 5,67
(284,31) Gef.: C 71,79 H 5,69.

7-Ethoxy-6-methoxy-3-*n*-propylcyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (13d)

Gelbe Kristalle. *F.* 182–183 °C (Aceton). Ausb. 0,38 g (51%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 3050, 2940, 2920, 2860, 1770–1750, 1605, 1460, 1380, 1275, 1230, 1210, 1045. – UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) = 293 (4,56), 254 (4,21), 227 (4,43), 207 (4,49) nm. – MS: *m/e* (%) = 298 (49; M⁺), 270 (27), 242 (29), 214 (100), 128 (21), 115 (27).

C₁₈H₁₈O₄ Ber.: C 72,46 H 6,08
(298,35) Gef.: C 72,17 H 6,15.

7-Ethoxy-6-methoxy-3-*i*-propylcyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (13e)

Gelbe Kristalle. *F.* 176–178 °C (Acetonitril). Ausb. 0,38 g (51%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 3070, 2960, 2920, 1770–1750, 1605, 1460, 1275, 1210, 1040. – UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) = 293 (4,75), 255 (4,16), 226 (4,41), 207 (4,43) nm. – MS: *m/e* (%) = 298 (19; M⁺), 270 (17), 242 (56), 155 (52), 139 (100), 115 (57).

C₁₈H₁₈O₄ Ber.: C 72,46 H 6,08
(298,35) Gef.: C 72,27 H 5,91.

3-*n*-Butyl-7-ethoxy-6-methoxycyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (13f)

Gelbe Kristalle. *F.* 154 °C (Aceton). Ausb. 0,40 g (51%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 3070, 2960, 2920, 2860, 1770–1750, 1605, 1460, 1275, 1210, 1160, 1040. – UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) = 293 (4,71), 255 (4,25), 228 (4,46), 208 (4,40) nm. – MS: *m/e* (%) = 312 (44; M⁺), 284 (22), 256 (13), 214 (100), 186 (23), 115 (25).

C₁₉H₂₀O₄ Ber.: C 73,05 H 6,45
(312,37) Gef.: C 72,83 H 6,25.

5,6-Dimethoxy-3-methylcyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (20a)

Eine Lösung von 1,16 g (10 mMol) Semiquadratsäurechlorid (**3**) und 2,08 g (10 mMol) 1,2,3-Trimethoxy-4-(1-propenyl)-benzol (**18a**) in 30 ml CHCl₃ wurde 2h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde a) säulenchromatographisch aufgetrennt (Kieselgel, CH₂Cl₂/Aceton 50:1 als Eluens) oder b) das nach dem Entfernen des Lösemittels erhaltene braune Öl dreimal mit *n*-Hexan extrahiert. Die aus dem *n*-Hexan ausfallenden Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle. *F.* 184–185 °C (Methanol). Ausb. a) 0,13 g (5%), b) 0,15 g (6%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 3000, 2940, 2830, 1790–1750, 1620, 1550, 1510, 1450, 1290, 1240, 1220, 1070. – UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) = 290 (4,55), 241 (4,48), 207 (4,43) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 2,67 (s, 1 H; CH₃), 4,00 (s, 3 H; OCH₃), 4,04 (s, 3 H; OCH₃), 7,45 (d, 1 H, H-7, *J*_{H-7, H-8} = 9,0 Hz), 8,09 (s, 1 H; H-4), 8,11 (d, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 17,97, 56,54, 61,46, 116,59, 118,89, 123,17, 130,01, 130,26, 131,65, 143,59, 153,74, 175,55, 176,10, 193,98, 194,14. – MS: *m/e* (%) = 256 (35; M⁺), 228 (46), 200 (100), 185 (43).

C₁₅H₁₂O₄ Ber.: C 70,31 H 4,72
(256,25) Gef.: C 69,99 H 4,70.

3-Ethyl-5,6-dimethoxycyclobuta[*a*]naphthalen-1,2-dion (20b)

Analog **20a**. Gelbe Kristalle. *F.* 143–144 °C (Methanol). Ausb. b) 0,17 g (6%). – IR (KBr) ν/cm^{-1} = 2960, 2940, 2820, 1775, 1610, 1510, 1440, 1290, 1235, 1210, 1050. – UV (MeOH) λ_{\max} (log ϵ) = 290 (4,59), 241 (4,43), 207 (4,44) nm. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 1,46 (t, 3 H; CH₂–CH₃, *J*_{CH₂–CH₃} = 7,6 Hz), 3,01 (q, 2 H; CH₂–CH₃), 4,00 (s, 3 H; OCH₃), 4,01 (s, 3 H; OCH₃), 7,50 (d, 1 H, H-7, *J*_{H-7, H-8} = 9,1 Hz), 8,19 (s, 1 H; H-4), 8,21 (d, 1 H, H-8). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ/ppm = 14,85, 26,77, 57,05, 61,98, 117,06, 119,59, 123,78, 129,16, 132,31, 137,35, 144,27, 154,27, 176,07, 176,97, 194,09, 194,71. – MS: *m/e* (%) = 270 (59; M⁺), 242 (56), 214 (100), 199(48), 128 (42).

C₁₆H₁₄O₄ Ber.: C 71,10 H 5,22
(270,28) Gef.: C 70,85 H 5,16.

Literatur

- [1] 26. Mitt.: A. H. Schmidt, G. Kircher, E. Bräu, 1997, zur Publikation eingereicht.
- [2] Übersichtsarbeit: A. H. Schmidt, W. Ried, *Synthesis* **1978**, 869

- [3] Neuere Synthesen, die nicht in Ref. [2] erwähnt sind: a) G. Seitz, R. Sutrisno, T. Kämpchen, Chem. Ztg. **104** (1980)12; b) M. S. South, L. S. Liebeskind, J. Org. Chem. **47** (1982) 3815; c) D. J. Burton, B. A. Link, J. Fluorine Chem. **22** (1983) 397; d) L. S. Liebeskind, L. J. Lescosky, C. M. McSwain, Jr., J. Org. Chem. **54** (1989) 1435; e) A. H. Schmidt, Ch. Künz, Synthesis **1991**, 78; f) J. P. Edwards, D. J. Krysan, L. S. Liebeskind, J. Org. Chem. **58** (1993) 3942;
- [4] a) H. A. Staab, J. Ipaktschi, Tetrahedron Lett. **1966**, 583; b) H. A. Staab, J. Ipaktschi, Chem. Ber. **101** (1968) 1457; c) M. E. Jung, J. A. Lowe, J. Org. Chem. **42** (1977) 2371; d) L. A. Spangler, J. S. Swenton, J. Org. Chem. **49** (1984) 1800 - und hierin zitierte Literatur; e) C. F. Wilcox, Jr., E. N. Farley, J. Org. Chem. **50** (1985) 351; f) L. S. Liebeskind, S. L. Baysdon, M. S. South, S. Iyer, J. P. Leeds, Tetrahedron **41** (1985) 5839 - und hierin zitierte Literatur; g) L. A. Spangler, J. S. Swenton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1986**, 828; h) L. S. Liebeskind, S. Iyer, C. F. Jewell, Jr., J. Org. Chem. **51** (1986) 3065; i) S. T. Petri, L. D. Foland, O. H. W. Decker, H. W. Moore, J. Org. Chem. **51** (1986) 3067; j) O. H. W. Decker, H. W. Moore, J. Org. Chem. **52** (1987) 1174; k) L. S. Liebeskind, R. Chidambaram, D. Mitchell, B. S. Foster, Pure Appl. Chem. **60** (1988) 27; l) L. D. Foland, O. H. W. Decker, H. W. Moore, J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 989; m) L. S. Liebeskind, Tetrahedron **44** (1989) 3053; n) D. Mitchell, L. S. Liebeskind, J. Am. Chem. Soc. **112** (1990) 291;
- [5] Übersichtsarbeit: H. W. Moore, B. R. Yerxa, Chemtracts, Org. Chem. **5** (1992) 273
- [6] D. L. Forster, T. L. Gilchrist, C. W. Rees, E. Stranton, J. Chem. Soc., Chem Commun. **1971**, 695
- [7] J. F. W. McOmie, D. H. Perry, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 248
- [8] K. J. Gould, N. P. Hacker, J. F. McOmie, D. H. Perry, J. Chem Soc., Perkin Trans 1 **1980**, 1834
- [9] R. F. C. Brown, K. J. Coulston, F. W. Eastwood, S. Saminathan, Aust. J. Chem. **40** (1987) 107
- [10] R. F. C. Brown, N. R. Browne, K. J. Coulston, F. W. Eastwood, Aust. J. Chem. **43** (1990) 1935
- [11] M. P. Cava, B. Hwang, Tetrahedron Lett. **1965**, 2297
- [12] A. C. Hsu, M. P. Cava, J. Org. Chem. **44** (1979) 3790
- [13] A. H. Schmidt, Ch. Künz, M. Malmbak, J. Zylla, Synthesis **1994**, 422
- [14] A. H. Schmidt, G. Kircher, Ch. Künz, St. Wahl, M. W. Hendriok, J. Org. Chem. **60** (1995) 3890
- [15] A. H. Schmidt, M. Debo, B. Wehner, Synthesis **1990**, 237
- [16] Die Struktur von **A** (C₁₅H₁₄O₄) konnte bisher nicht hinreichend abgesichert werden. Wir nehmen jedoch an, daß es sich um 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-2-(3,4-dioxocyclobut-1-enyl)-prop-1-en handelt. Weitergehende Untersuchungen sind im Gange.
- [17] a) B. J. F. Hudson, R. Robinson, J. Chem. Soc. **1941**, 715;
- b) V. Bruckner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **75** (1942) 2034
- [18] Die Strukturzuordnung erfolgte unter Rückgriff auf: a) E. Al-Farhan, P. M. Keehn, R. Stevenson, J. Chem. Res. (S) **1992**, 36; b) E. Al-Farhan, P. M. Keehn, R. Stevenson, Synthesis **1992**, 959; c) J. MacMillan, I. L. Martin, D. J. Morris, Tetrahedron **25** (1969) 905; Bei der Behandlung von 1,2-Diethoxy-4-(1-propenyl)benzol (**6i**) und 1-Ethoxy-2-methoxy-4-(1-propenyl)benzol (**11b**) mit Trifluoressigsäure wurden **10a** und **10b** erhalten. Diese erwiesen sich identisch mit den Nebenprodukten, die bei der Umsetzung von **3** mit **6i** bzw. von **3** mit **11b** angefallen waren.
- [19] A. H. Schmidt, H. Maibaum, Synthesis **1987**, 134
- [20] A. Dornow, G. Petsch, Arch. Pharm. **284** (1951) 153
- [21] D. T. Witiak, S. V. Kakokar, G. E. Brunst, J. R. Baldwin, R. G. Rahwan, J. Med. Chem. **21** (1978) 1313
- [22] J. T. Gupton, W. J. Layman, J. Org. Chem. **52** (1987) 3683
- [23] G. Barger, H. A. D. Jowett, J. Chem. Soc. **87** (1905) 972
- [24] V. Bruckner, G. Fodor, J. Kiss, J. Kovacs, J. Chem. Soc. **1948**, 885
- [25] A. v. Wacek, I. Morghen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70** (1971) 183
- [26] P. E. Shaw, J. H. Tatum, D. H. Miyashita, K. Okinata, J. Agric. Food Chem. **24** (1976) 1189. Chem. Abstr. **85**, (1976), 172711d. Die Verbindung wird ohne Angabe physikalischer Daten erwähnt.
- [27] T. F. West, J. Chem. Soc. **1945**, 490
- [28] H. Fujita, M. Yamashita, Yuki Gosei Kagaku Shi, **31**, (1973) 770. Chem. Abstr. **80**, (1974), 47582h. Physikalische Daten der Verbindung nicht zugänglich.
- [29] H. Thoms, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36** (1903) 854
- [30] G. Tsatas, G. Margomenou-Leonidopoulou, Bull. Soc. Chim. Fr. **1967**, 2353
- [31] A. Spencer, J. Organometal. Chem. **247** (1983) 117. Die Verbindung wird ohne Angabe physikalischer Daten erwähnt.
- [32] a) F. Kunckell, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36** (1903) 2235; b) F. Kunckell, K. A. Stockel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37** (1904) 1087; dort Fußnote 1, S. 1090
- [33] (a) H. Fujita, M. Yamashita, Yuki Gosei Kagaku Shi, **32**, (1974) 647. Chem. Abstr. **82**, (1975), 86153e. Physikalische Daten der Verbindung nicht zugänglich; (b) J. Mann, P. D. Wilde, M. W. Finch, Tetrahedron **43** (1987) 5431. Ohne Angabe des Siedepunktes.

Korrespondenzanschrift:
 Prof. Dr. Arthur H. Schmidt
 Abteilung für Organische Chemie und Biochemie,
 Fachhochschule Fresenius
 Limburger Straße 2
 D-65510 Idstein