

# Diels-Alder-Reaktionen mit 2H-Pyran-2-onen: Reaktivität und Selektivität

Franz Effenberger\* und Thomas Ziegler<sup>1)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 30. Januar 1987

2H-Pyran-2-one **1** gehen mit Maleinsäureanhydrid (**2**) eine zweifache Diels-Alder-Reaktion zu Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5,6:7,8-tetracarbonsäure-dianhydriden **5** ein, deren *syn/syn*-Struktur nachgewiesen wurde. Die Reaktivität von **1** wird erwartungsgemäß durch Donor-Substituenten (OR, Alkyl) erhöht und durch Acceptor-Substituenten (CO<sub>2</sub>R) verringert; Substituenten in 6-Stellung der  $\alpha$ -Pyrone **1** führen infolge ihres sterischen Einflusses zu einer deutlichen Reaktivitätsverminderung. — Aus **1** und Propionsäuremethylester (**6**) bzw. Phenylacetylen (**9**) entstehen über die primären Diels-Alder-Cycloadditionsprodukte **7** unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung isomere Benzoesäuremethylester **8** mit geringer bzw. Biphenyl **10** mit hoher Regioselektivität.

2H-Pyran-2-one ( $\alpha$ -Pyrone) wurden schon vielfach als potentielle Diene in Diels-Alder-Reaktionen zur Herstellung von auf anderem Wege schwer zugänglichen aromatischen und heterocyclischen Verbindungen eingesetzt<sup>2)</sup>. Nachteilig bei diesen Synthesen ist in vielen Fällen die schwere Zugänglichkeit vieler  $\alpha$ -Pyrone, insbesondere der in 6-Position unsubstituierten Derivate.

Über Enolether-Acylierungen mit Malonyldichlorid und anschließendem sauren Ringschluß sind beliebig substituierte  $\alpha$ -Pyrone bequem zugänglich geworden<sup>3)</sup>, so daß sich ihre Anwendung als Dien-Komponenten bei Diels-Alder-Reaktionen anbietet.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Reaktivität und Regioselektivität von 2H-Pyran-2-onen bei Diels-Alder-Reaktionen in Abhängigkeit verschiedener Substituenten in unterschiedlichen Positionen des  $\alpha$ -Pyrone.

Ein Reaktivitätsvergleich von 2H-Pyran-2-onen mit anderen Dienen kann nicht aus kompetitiven Umsetzungen ermittelt werden, weil 2H-Pyran-2-one mit Dienen auch als Dienophile reagieren können<sup>4)</sup>. Um einen Vergleich mit möglichst vielen schon untersuchten Diels-Alder-Reaktionen zu ermöglichen, haben wir die Geschwindigkeit der Reaktion von 2H-Pyran-2-on (**1a**) mit Maleinsäureanhydrid (**2**) zum Monoadditionsprodukt **3a**<sup>5)</sup> bei 90,5, 100 und 110°C untersucht und die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung bei 110°C mit  $K = 26,3 \times 10^{-6} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$  bestimmt. Demnach ist **1a** in seiner Reaktivität gegenüber **2** mit 9-Nitroanthracen vergleichbar<sup>6a)</sup> und deutlich weniger reaktiv als 1,3-Cyclohexadien, Anthracen oder Butadien<sup>6)</sup>. Die nach Eyring aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante berechneten<sup>7)</sup> Werte  $\Delta H^\ddagger = 18,8 (\pm 0,6) \text{ kcal/mol}$  für die Aktivierungsenthalpie und  $\Delta S^\ddagger = -31 (\pm 2,2) \text{ eU}$  für die Aktivierungsentropie stimmen mit anderen vergleichbaren Cycloadditionen<sup>6)</sup> überein.

## Diels-Alder Reactions with 2H-Pyran-2-ones: Reactivity and Selectivity

2H-Pyran-2-ones **1** react with maleic anhydride (**2**) in a double Diels-Alder reaction to give bicyclo[2.2.2]oct-2-ene-5,6:7,8-tetracarboxylic dianhydrides **5**; the *syn/syn* structure was established. As expected, the reactivity of **1** was increased by electron donor substituents (OR, alkyl) and diminished by electron withdrawing substituents (CO<sub>2</sub>R). The steric influence of substituents at C-6 also decrease the reactivity of **1**. — Methyl propiolate (**6**) and phenylacetylene (**9**) react with **1** to form the Diels-Alder products **7** which suffer CO<sub>2</sub> elimination to yield methyl benzoates **8** with low and biphenyls **10** with high regioselectivity, respectively.

## Substituenteneinfluß auf die Reaktivität der Addition von Maleinsäureanhydrid (**2**) auf 2H-Pyran-2-one **1**

Auswahl und Anordnung der Substituenten im 2H-Pyran-2-on erfolgten so, daß elektronische und sterische Einflüsse der Substituenten im  $\alpha$ -Pyrone auf die Geschwindigkeit der Cycloadditionen möglichst umfassend zu ermitteln sind. Als Donor-Substituent wurde in der Regel die Methoxy-Gruppe, als Acceptor-Substituent die Methoxycarbonyl-Gruppe verwendet. Zur Erfassung von sterischen Einflüssen wurden neben den gebräuchlichen Alkyl- bzw. Halogen-Substituenten auch cycloaliphatische Reste in Abhängigkeit von ihrer Ringspannung untersucht.

Die Mehrzahl der für diese Untersuchungen eingesetzten  $\alpha$ -Pyrone haben wir über die Alkylenolether- bzw. (Trimethylsilyl)enoether-Acylierung erhalten<sup>3)</sup>. Die dabei entstehenden Hydroxy- $\alpha$ -pyrone wurden mittels Dimethylsulfat/Kaliumcarbonat in die entsprechenden Methoxyderivate übergeführt (s. exp. Teil, Tab. 4).

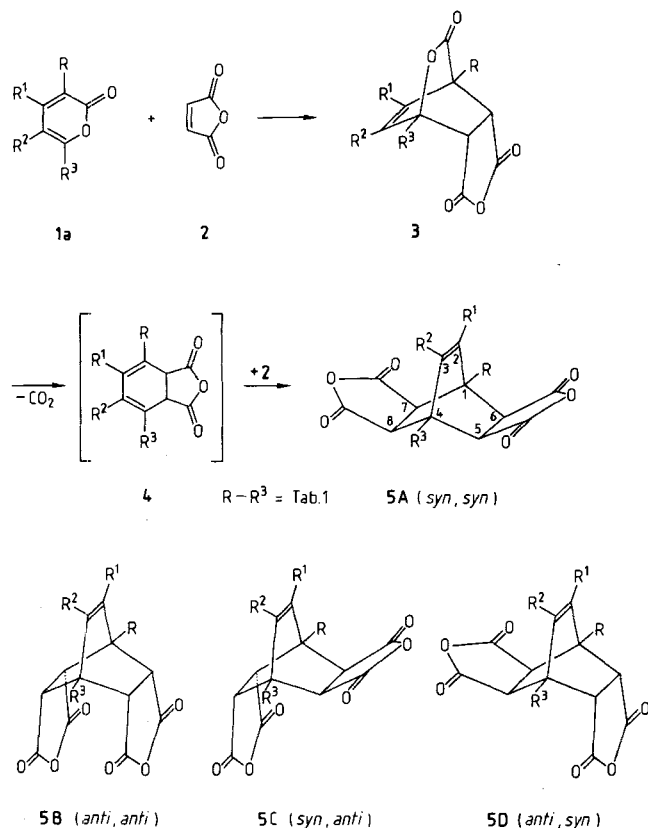
Alle Versuche zur Darstellung des unbekannten 5-Hydroxy-2H-pyran-2-ons schlugen fehl. 6-Methoxy-2H-pyran-2-on (**1x**) ist bisher nur als Tricarbonylisenkomplex in reiner Form erhalten worden<sup>8)</sup>.

Durch Umsetzung des leicht zugänglichen Glutaconsäureanhydrids mit Diazomethan erhielten wir **1x** in einfacher Weise. Da es sich nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur völlig zersetzte, konnte es nicht analysenrein erhalten werden. Es wurde deshalb jeweils frisch hergestellt und als Rohprodukt eingesetzt.

Als Primärprodukte der Reaktionen von  $\alpha$ -Pyrone **1** mit **2** entstehen in allen Fällen die Cycloadditionsprodukte **3**; unter den Umsetzungsbedingungen spalten diese jedoch häufig rasch CO<sub>2</sub> ab<sup>9)</sup> und bilden die 1,3-Diene **4**, die mit **2** erneut eine Cycloaddition zu den Biscycloadditionsprodukten **5** eingehen. Biscycloadditionsprodukte dieses Typs sind

auch bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Pyronen mit *N*-Phenylmaleimid erhalten worden<sup>2a,10)</sup>.

In Tab. 1 sind unsere Ergebnisse der Umsetzungen von  $\alpha$ -Pyronen **1** mit **2** zu den Biscycloadditionsprodukten **5** zusammengefaßt.



Wie für eine [4 + 2]-Cycloaddition mit „normalem“ Elektronenbedarf zu erwarten war, gehorchen die 2*H*-Pyran-2-oncarbonsäureester **1b–e** der Alder-Regel<sup>11)</sup> — Methoxycarbonyl-Gruppen erniedrigen als Acceptorsubstituenten die Reaktivität des Diens. Daß sich dieser Einfluß in der 4- bzw. 5-Position des  $\alpha$ -Pyrons stärker bemerkbar macht als in 3- bzw. 6-Stellung, war zu erwarten<sup>11)</sup>. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist **1c** zu instabil, um mit **2** ein einheitliches Produkt zu bilden.

Bei den Umsetzungen mit den Donor-substituierten  $\alpha$ -Pyronen **1** führte das 3-Methoxy-Derivat **1f** zu vergleichbaren Ausbeuten an **5d**, die 4-Methoxy-Verbindung **1g** zu einer deutlich niedrigeren Ausbeute an **5e** als das unsubstituierte **1a**.

Ein zusätzlicher Substituent in 6-Position des 4-Methoxy-2*H*-pyran-2-ons (**1k–n**) vermindert die Möglichkeit der Addition von **2** in starkem Maße oder hemmt sie sogar vollständig, was weitgehend auf sterische Einflüsse zurückzuführen ist. Dagegen zeigt der Vergleich mit 4-Methoxy-5-methyl-2*H*-pyran-2-on (**1h**) praktisch keinen sterischen Einfluß des 5-Substituenten; hier überwiegen wie bei den 3-Substituenten offensichtlich die elektronischen Einflüsse. Mit den 3-Methyl- (**1i**) und 3-Ethyl- (**1j**) substituierten 4-

Tab. 1. Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5,6:7,8-tetracarbonsäure-dianhydride **5** aus 2*H*-Pyran-2-onen **1** und Maleinsäureanhydrid (**2**) nach Methode A: 4 h Erhitzen auf 160°C in Mesitylen nach Methode B: 16 h Erhitzen auf 140°C in *m*-Xylol

2 <i>H</i> -Pyran-2-one	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Me- tho- de	Di- an- hydrid	Ausb. %
<b>1a</b>	H	H	H	H	A	<b>5a</b>	55
<b>1b</b>	CO <sub>2</sub> Me	H	H	H	A	<b>5b</b>	37
<b>1c</b>	H	CO <sub>2</sub> Me	H	H	A	- a)	-
<b>1d</b>	H	H	CO <sub>2</sub> Me	H	A	<b>5c</b>	14
<b>1e</b>	H	H	H	CO <sub>2</sub> Me	A	<b>5b</b>	35
<b>1f</b>	OMe	H	H	H	A	<b>5d</b>	56
<b>1g</b>	H	OMe	H	H	A	<b>5e</b>	24
<b>1f</b>					B	<b>5d</b>	90
<b>1g</b>					B	<b>5e</b>	27
<b>1h</b>	H	OMe	Me	H	B	<b>5f</b>	43
<b>1i</b>	Me	OMe	H	H	B	<b>5g</b>	95
<b>1j</b>	Et	OMe	H	H	B	<b>5h</b>	89
<b>1k</b>	H	OMe	H	Me	B	<b>5i</b>	17
<b>1l</b>	H	OMe	H	CO <sub>2</sub> Me	B	- b)	-
<b>1m</b>	H	OMe	H	OMe	B	<b>5j</b>	37
<b>1n</b>	Br	OMe	H	Me	B	- b)	-
<b>1o</b>	H	Me	CO <sub>2</sub> Et	Me	B	<b>5k</b>	84
<b>1p</b>	H	OMe	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		B	<b>5l</b>	51
<b>1q</b>	H	OMe	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		B	<b>5m</b>	17
<b>1r</b>	H	OMe	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -		B	<b>5n</b>	40
<b>1s</b>	H	OMe	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> -		B	<b>5o</b>	38
<b>1t</b>	H	OMe	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> -		B	- b)	-
<b>1u</b>	H	OMe	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> -		B	- b)	-
<b>1v</b>	H	OMe	-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> -		B	- b)	-

a) Zersetzung. — b) Keine Umsetzung.

Methoxy-2*H*-pyran-2-onen erhielten wir ähnliche Ausbeuten an **5g** und **5h**, obwohl die Ethyl-Gruppe einen größeren sterischen Einfluß ausüben sollte als die Methyl-Gruppe.

Für die große Ausbeute an **5k** bei der Umsetzung von **1o** haben wir keine plausible Erklärung.

Die 5,6-Methylen-überbrückten 4-Methoxy-2*H*-pyran-2-one **1p–v** zeigen eine deutliche Abhängigkeit von ihrer Ringgröße bei der Addition von **2**. Offensichtlich reagieren diese Verbindungen aus sterischen Gründen wegen des Substituenten in 6-Position schlechter; bei verlängerter Reaktionszeit und erhöhter Temperatur (Tab. 6, Exp. Teil) beobachteten wir eine Ausbeutezunahme mit der Ringspannung<sup>12)</sup> der eingesetzten Edukte **1q–v**. Am langsamsten reagierten das spannungsfreie 6-Ring-Derivat **1q** und das nur wenig gespannte 12-Ring-Derivat **1v**.

### Konfiguration der Biscycloadditionsprodukte 5

Für die Biscycloadditionsprodukte **5** sind vier Konfigurationen möglich: bezogen auf die Ethen-Brücke eine *syn/syn*-(**5A**), *anti/anti*-(**5B**), *syn/anti*-(**5C**) und *anti/syn*-(**5D**)-Konfiguration, wobei die *syn/anti*- und die *anti/syn*-Konfigurationen ein Enantiomerenpaar darstellen.

Aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tab. 8) geht hervor, daß alle Biscycloadditionsprodukte eine Spiegelebene besitzen. Die Signale der Kohlenstoffatome C-6/C-7, C-5/C-8 und je zwei der beiden gegenüberstehenden Carbonyl-C-Atome fallen zusammen; das bedeutet, daß die beiden unsymmetrischen Konfigurationen ausgeschlossen werden können. Eine Unterscheidung der symmetrischen Konfigurationen **5A** und **5B** mittels der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ist nicht möglich.

Das unsubstituierte Biscycloadditionsprodukt **5a** gibt ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum höherer Ordnung ( $\text{A}_2\text{B}_4\text{X}_2$ ), das nicht auf einfache Weise ausgewertet werden kann. **5a** wurde deshalb in den bekannten Tetramethylester (Bicyclo-[2.2.2]oct-2-en-5,6:7,8-tetracarbonsäure-tetramethylester) übergeführt<sup>9)</sup>, dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum das Vorliegen von **5a** in der *syn/syn*-Konfiguration beweist<sup>13)</sup>. Ebenfalls auf Schwierigkeiten stieß die Ermittlung der Kopplungskonstanten der Biscycloadditionsprodukte **5c** und **5l**. Für **5c** kann man die *syn/syn*-Form annehmen, da die chemischen Verschiebungen der Protonen mit denen des analogen Produkts aus **1d** und *N*-Phenylmaleimid, dessen *syn/syn*-Konfiguration bewiesen wurde<sup>10)</sup>, übereinstimmen.

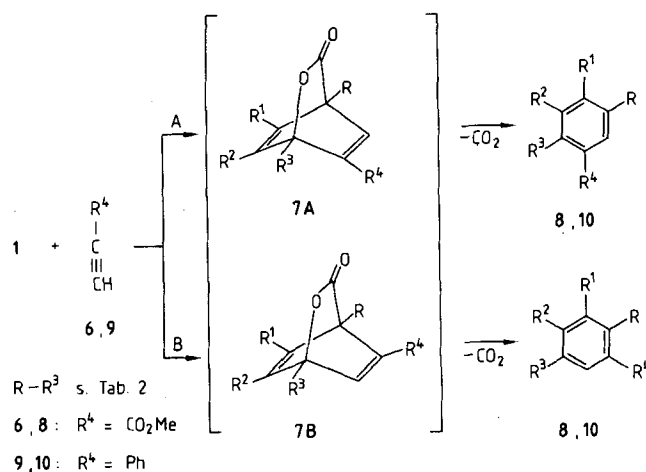
Die zur Doppelbindung *anti*-ständigen 5- und 8-H zeigen bei allen Biscycloadditionsprodukten **5** chemische Verschiebungen von  $\delta = 3.41$  (**5f**) bis 3.81 (**5b**); diese stimmen gut mit den entsprechenden chemischen Verschiebungen in 2-Norbornen-5,6-dicarbonsäureanhydrid überein<sup>14)</sup>, das 5-H-Proton der *syn*-Form — die der *syn/syn*-Form der Biscycloadditionsprodukte **5** entspricht — absorbiert z. B. bei  $\delta = 3.58$ .

### Regioselektivität der Cycloadditionen mit 2H-Pyran-2-onen

Eine systematische Untersuchung der Regioselektivität von Diels-Alder-Reaktionen, bei denen  $\alpha$ -Pyrone die Dienkomponente und Acetylenderivate wie Propiolsäureester oder Phenylacetylen das Dienophil sind, wurde bislang nicht durchgeführt<sup>15a-c)</sup>. Wir haben jetzt mono-, di- und trisubstituierte  $\alpha$ -Pyrone **1** mit Propiolsäure-methylester (**6**) jeweils 2 h bei 200°C umgesetzt und Benzoessäure-methylester **8** erhalten, die über die nicht isolierten Zwischenverbindungen **7** entstehen.

Wie bei den Umsetzungen mit **2** führen Alkylsubstituenten in 6-Position von **1** zu einer Verminderung und solche in 3-Position zu einer Erhöhung der Ausbeuten an **8**. Darüber hinaus haben wir **1a** und einige monosubstituierte  $\alpha$ -Pyrone noch kompetitiv mit **6** umgesetzt, wobei wiederum vergleichbare Reaktivitätsabstufungen wie bei den Reaktionen mit **2** gefunden wurden (Tab. 10, exp. Teil).

Phenylacetylen (**9**) reagiert mit  $\alpha$ -Pyrone **1** deutlich schlechter als **6**, so daß drastischere Reaktionsbedingungen (24 h, 200°C) notwendig sind, wodurch in größerer Menge



Tab. 2. Isomere Benzoessäure-methylester **8** aus 2H-Pyran-2-onen **1** und Propiolsäure-methylester (**6**) (Reaktionsbedingungen: 2 h bei 200°C)

1	Produkte		R-R <sup>3</sup> a)	Ausb. b)	proz. Isomerenverhältnis c)
	nach A	nach B			
<b>1a</b>	Benzoessäure-methylester ( <b>8a</b> )			56	
<b>1b</b>	Isophthalsäure-dimethylester ( <b>8b</b> )	+ Phthalsäure-dimethylester ( <b>8c</b> )	$\text{R}=\text{CO}_2\text{Me}$	95	$\frac{8b}{8c} = \frac{68}{32}$
<b>1c</b>	Terephthalsäure-dimethylester ( <b>8d</b> )	+ <b>8b</b>	$\text{R}^1=\text{CO}_2\text{Me}$	56	$\frac{8d}{8b} = \frac{65}{35}$ [59:41]
<b>1d</b>	<b>8b</b>	+ <b>8d</b>	$\text{R}^2=\text{CO}_2\text{Me}$	98	$\frac{8b}{8d} = \frac{47}{58}$
<b>1e</b>	<b>8c</b>	+ <b>8b</b>	$\text{R}^3=\text{CO}_2\text{Me}$	100	$\frac{8c}{8b} = \frac{63}{37}$
<b>1f</b>	3-Methoxybenzoessäure-methylester ( <b>8e</b> )	+ 2-Methoxybenzoessäure-methylester ( <b>8f</b> )	$\text{R}=\text{OMe}$	65	$\frac{8e}{8f} = \frac{12}{88}$
<b>1g</b>	4-Methoxybenzoessäure-methylester ( <b>8g</b> )	+ <b>8e</b>	$\text{R}^1=\text{OMe}$	45	$\frac{8g}{8e} = \frac{74}{26}$
<b>1h</b>	4-Methoxy-3-methylbenzoessäure-methylester ( <b>8h</b> )	+ 3-Methoxy-4-methylbenzoessäure-methylester ( <b>8i</b> )	$\text{R}^1=\text{OMe}, \text{R}^2=\text{Me}$	53	$\frac{8h}{8i} = \frac{49}{51}$ [51:49]
<b>1i</b>	<b>8h</b>	+ 3-Methoxy-2-methylbenzoessäure-methylester ( <b>8j</b> )	$\text{R}=\text{Me}, \text{R}^1=\text{OMe}$	95	$\frac{8h}{8j} = \frac{58}{42}$ [60:40]
<b>1j</b>	3-Ethyl-4-methoxybenzoessäure-methylester ( <b>8k</b> )	+ 2-Ethyl-3-methoxybenzoessäure-methylester ( <b>8l</b> )	$\text{R}=\text{Et}, \text{R}^1=\text{OMe}$	96	$\frac{8k}{8l} = \frac{69}{31}$ [68:32]
<b>1k</b>	4-Methoxy-2-methylbenzoessäure-methylester ( <b>8m</b> )	+ 3-Methoxy-5-methylbenzoessäure-methylester ( <b>8n</b> )	$\text{R}^1=\text{OMe}, \text{R}^3=\text{Me}$	44	$\frac{8m}{8n} = \frac{98}{12}$
<b>1l</b>	4-Methoxyphthalsäure-dimethylester ( <b>8o</b> )	+ 5-Methoxyisophthalsäure-dimethylester ( <b>8p</b> )	$\text{R}^1=\text{OMe}, \text{R}^3=\text{CO}_2\text{Me}$	41	$\frac{8o}{8p} = \frac{82}{18}$ [82:18]
<b>1m</b>	2,4-Dimethoxybenzoessäure-methylester ( <b>8q</b> )	+ 3,5-Dimethoxybenzoessäure-methylester ( <b>8r</b> )	$\text{R}^1, \text{R}^3=\text{OMe}$	14	$\frac{8q}{8r} = \frac{85}{15}$
<b>1o</b>	2,4-Dimethylisophthalsäure-1-methyl-3-ethyl-ester ( <b>8s</b> )	+ 3,5-Dimethyl-terephthalsäure-1-methyl-4-ethyl-ester ( <b>8t</b> )	$\text{R}^1, \text{R}^3=\text{Me}, \text{R}^2=\text{CO}_2\text{Et}$	86	$\frac{8s}{8t} = \frac{35}{65}$
<b>1n</b>	4-Ethoxybenzoessäure-methylester ( <b>8u</b> )	+ 3-Ethoxybenzoessäure-methylester ( <b>8v</b> )	$\text{R}^1=\text{OEt}$	64	$\frac{8u}{8v} = \frac{23}{77}$
<b>1a</b> <sup>d)</sup> <b>8f</b>		+ <b>8e</b>	$\text{R}^3=\text{OMe}$	54	$\frac{8f}{8e} = \frac{91}{9}$ [63:37]

a)  $\text{R}^4 = \text{CO}_2\text{Me}$ . Die nicht genannten  $\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  bedeuten jeweils H. — b) Nach chromatographischer Reinigung. — c) Gaschromatographisch bestimmt, Werte in [ ] Rohprodukt-Gemische. — d) Rohprodukt.

Zersetzungsprodukte anfallen und die Bestimmung der Ausbeuten erschwert wird. Über die Zwischenverbindungen **7A**/**7B** werden die Biphenyle **10** erhalten. In den rohen Produktgemischen finden sich noch Phenyl-naphthaline, deren Bildung aus **9** bekannt ist<sup>15d)</sup>.

Tab. 3. Isomere Biphenyle **10** aus 2H-Pyran-2-onen **1** und Phenylacetylen (**9**) (Reaktionsbedingungen: 24 h bei 200°C)

1	P r o d u k t e		R-R <sup>3</sup> a)	Ausb. b)	proz. Isomeren-verhältnis C)
	nach A -biphenyl	nach B			
<b>1a</b>	Biphenyl ( <b>10a</b> )				
<b>1b</b>	3-Methoxy-carbonyl- ( <b>10b</b> )	+ 2-Methoxy-carbonyl- ( <b>10c</b> )	R=CO <sub>2</sub> Me	97	<b>10b</b> : <b>10c</b> = 15:85 [89:11]
<b>1d</b>	<b>10b</b>	+ 4-Methoxy-carbonyl- ( <b>10d</b> )	R <sup>2</sup> =CO <sub>2</sub> Me	99	<b>10b</b> : <b>10d</b> = 0:100 <sup>e)</sup>
<b>1e</b>	<b>10c</b>	+ <b>10b</b>	R <sup>3</sup> =CO <sub>2</sub> Me	72	<b>10c</b> : <b>10b</b> = 52:48 [83:17]
<b>1f</b>	3-Methoxy- ( <b>10e</b> )	+ 2-Methoxy- ( <b>10f</b> )	R=OMe	67 <sup>d,f)</sup>	<b>10e</b> : <b>10f</b> = 4:96
<b>1g</b>	4-Methoxy- ( <b>10g</b> )	+ <b>10e</b>	R <sup>1</sup> =OMe	36 <sup>d,f)</sup>	<b>10g</b> : <b>10e</b> = 11:89 [ 4:96]
<b>1h</b>	4-Methoxy-3-methyl- ( <b>10h</b> )	+ 3-Methoxy-4-methyl- ( <b>10i</b> )	R <sup>1</sup> =OMe, R <sup>2</sup> =Me	17 <sup>d)</sup>	<b>10h</b> : <b>10i</b> = 5:95
<b>1i</b>	<b>10h</b>	+ 3-Methoxy-2-methyl- ( <b>10j</b> )	R=Me, R <sup>1</sup> =OMe	64 <sup>d)</sup>	<b>10h</b> : <b>10j</b> = 5:95 [4:96]
<b>1j</b>	3-Ethyl-4-methoxy- ( <b>10k</b> )	+ 2-Ethyl-3-methoxy- ( <b>10l</b> )	R=Et, R <sup>1</sup> =OMe	66 <sup>d,f)</sup>	<b>10k</b> : <b>10l</b> = 8:92 [8:92]

a) R<sup>4</sup> = Ph. Die nicht genannten R-R<sup>3</sup> bedeuten jeweils H. —  
b) Nach chromatographischer Reinigung. — c) Gaschromatographisch bestimmt, Werte in [ ] Rohprodukt-Gemische. — d) Verunreinigt mit Phenyl-naphthalin. — e) H-NMR-spektroskopisch bestimmt. — f) Edukt **1** noch vorhanden.

Im Gegensatz zu **6** reagiert **9** mit  $\alpha$ -Pyronen **1** im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion mit „inversem“ Elektronenbedarf, was aus dem Substituenteneinfluß deutlich wird. Estergruppen im Pyronring steigern die Produktausbeute, während Methoxy-Substituenten sie vermindern.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: <sup>1</sup>H: Geräte EM 360 und T 60 der Firma Varian sowie WP 80 und CXP 300 der Firma Bruker; <sup>13</sup>C: Gerät CXP 300 der Firma Bruker, Trimethylsilan interner Standard. — Gaschromatographie: Gaschromatograph Hewlett-Packard, Modell 5710 A mit Flammenionisationsdetektor, Spectra-Physics Minigrator. Trägergas Reinstickstoff. Glassäulen 2.3 m × 2 mm, Phasen OV 17, 101 und 225 auf Chromosorb W. Carlo Erba Fractovap, Modell GI mit Flammenionisationsdetektor, Spectra-Physics Minigrator. Trägergas 0.7 bar Helium. Kapillarglassäule 20 m, Phasen SE-52 und SE-54. — Präparative Säulenchromatographie: Säulen verschiedener Größe mit Kieselgel S 0.032–0.063 mm der Firma Riedel-de-Haën.

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (*k*) für die Addition von Maleinsäureanhydrid (**2**) an 2H-Pyran-2-on (**1a**): In ein Reagenzglas mit ebenem Boden, angesetztem Schliff mit Rückflußkühler und Scipent-Rohr sowie seitlicher Quickfit-Verschraubung mit Gummiseptum wurden 980.5 mg (10.00 mmol) **2** eingewogen. Nach Zugabe von 1 ml *m*-Xylol wurde unter Rühren (Magnetrührer) auf die angegebene Temperatur erwärmt, 1 ml einer 0.5 M Lösung **1a** in *m*-Xylol und Diphenylether (als Standard) zugespritzt und die Abnahme an **1a** gaschromatographisch (über Eichmessung) verfolgt:

Temp. °C (± 0.25)	Anfangskonzentration (mol/l in <i>m</i> -Xylol) <b>1a</b>	Konstanter Umsatz (%) von bis	<i>k</i> · 10 <sup>6</sup> a) (l/mol · s) (± 6%)
90.5	0.250	5.000	10 50
100.0	0.250	5.000	10 70
110.0	0.167 <sup>b)</sup>	3.333 <sup>b)</sup>	24 80
			6.60 9.70 26.25

a) Berechnet nach Lit.<sup>7)</sup> aus jeweils 6 Meßpunkten. — b) **2** wurde in 2 ml *m*-Xylol gelöst.

4-Methoxy-2H-pyran-2-one **1**: Man gibt zu der Lösung des 4-Hydroxy-2H-pyran-2-ons in Aceton getrocknetes Kaliumcarbonat und Dimethylsulfat, rührt unter Feuchtigkeitsausschluß 20 h bei

Tab. 4. 4-Methoxy-2H-pyran-2-one **1**

4-Hydroxy- ...-2H- pyran-2-on [g] (mmol) in [ml]	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g] (mmol)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [g] (mmol)	4-Methoxy- 2H-pyran- 2-on ( <b>1</b> ) Ausb. [g] (%)	Schmp. [°C] [Lit.]	Summen- formel (Molmasse)	A n a l y s e
						C H
4-Hydroxy- 2H-pyran- 2-on 0.56 (5.0) [15]	0.63 (5.0)	2.07 (15.0)	<b>1g</b> 0.63 (100) [82-83]	82 [82-83]	<b>1g</b>	Ber. 59.99 5.75 Gef. 60.10 5.83
5-methyl- ...-2H- pyran-2-on 1.51 (11.97) [30]	1.51 (11.97)	4.96 (35.91)	<b>1h</b> 1.53 (91)	90 (91)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (140.1)	Ber. 59.99 5.75 Gef. 60.10 5.83
3-methyl- ...-2H- pyran-2-on 0.85 (6.74) [15]	0.85 (6.74)	2.79 (20.2)	<b>1i</b> 0.71 (75)	96 (75)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> (140.1)	Ber. 59.99 5.75 Gef. 60.10 5.83
3-ethyl- ...-2H- pyran-2-on 2.89 (20.6) [125]	2.60 (20.6)	8.5 (61.5)	<b>1j</b> 2.8 (88)	58- 59	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> (154.2)	Ber. 62.33 6.54 Gef. 62.05 6.55
5,6-propan- diyl- 1.52 (10.0) [40]	1.26 (10.0)	10.0 (72.6)	<b>1p</b> 1.0 (60)	104 (60)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> (166.2)	Ber. 65.05 6.07 Gef. 65.12 6.14
5,6-butan- diyl- 1.30 (7.8) [40]	0.98 (7.8)	10.0	<b>1q</b> 1.0 (71)	103 (71)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> (180.2)	Ber. 66.65 6.71 Gef. 66.47 6.84
5,6-pentan- diyl- 1.80 (10.0) [40]	1.26 (10.0)	10.0	<b>1r</b> 1.35 (69)	106- 106.5	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> (194.2)	Ber. 68.02 7.27 Gef. 67.93 7.16
5,6-hexan- diyl- 1.94 (10.0) [40]	1.26 (10.0)	10.0	<b>1s</b> 1.16 (56)	129 (56)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub> (208.3)	Ber. 69.21 7.74 Gef. 69.19 7.72
5,6-octan- diyl- 0.89 (4.0) [50]	0.50 (4.0)	1.11 (8.0)	<b>1t</b> 0.79 <sup>a)</sup> (84)	152.5 (84)	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (236.3)	Ber. 71.16 8.53 Gef. 71.38 8.67
5,6-nonan- diyl- 1.0 (4.2) [50]	0.53 (4.2)	10.0	<b>1u</b> 0.80 (76)	133- 134	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> (250.3)	Ber. 71.97 8.86 Gef. 71.96 8.98
5,6-decan- diyl- 2.5 (10.0) [50]	1.26 (10.0)	10.0	<b>1v</b> 1.80 (68)	115.6 (68)	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> (264.4)	Ber. 72.69 9.15 Gef. 72.57 9.28

a) Nach 22 h bei Raumtemperatur.

Tab. 5. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der 2H-Pyran-2-one **1** in CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)

<u>1</u>	3-H (1H)	5-H (1H)	6-H (1H)	4-OCH <sub>3</sub> (s, 3H)	Sonstige
<u>1g</u>	5.57 (d)	6.04 (dd)	7.39 (d)	3.85	
<u>1h</u>	5.59 (s)		7.25 (m)	3.89	1.88 (d, 3H, 5-CH <sub>3</sub> )
<u>1i</u>		5.29 (d)	7.29 (d)	3.94	1.95 (s, 3H, 3-CH <sub>3</sub> )
<u>1j</u>		6.31 (d)	7.49 (d)	3.94	2.51 (q, 2H, 3-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.10 (t, 3H, 3-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )
<u>1p</u>	5.40 (s)			3.83	2.59–2.95 (m, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.80–2.38 (m, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )
<u>1q</u>	5.43 (s)			3.82	2.25–2.65 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.60–1.90 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )
<u>1r</u>	5.45 (s)			3.82	2.45–2.80 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.40–1.95 (m, 6H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )
<u>1s</u>	5.50 (s)			3.85	2.40–2.80 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.30–2.00 (m, 8H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> )
<u>1t</u>	5.45 (s)			3.30	2.65 (mc, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.10–2.05 (m, 12H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> )
<u>1u</u>	5.48 (s)			3.82	2.42–2.80 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.18–2.00 (m, 14H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>2</sub> )
<u>1v</u>	5.45 (s)			3.82	2.25–2.70 (m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.20–2.00 (m, 16H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>2</sub> )

50 °C, kühlt auf Raumtemp. ab, filtriert, entfernt im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus *n*-Hexan um (Tab. 4, 5).

Vergleichende Umsetzungen der 2H-Pyran-2-one **1** mit Maleinsäureanhydrid (**2**) zu Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5,6:7,8-tetracarbonsäure-dianhydriden **5**

Allgemeines: In einem Reagenzglas (7.0 cm × 1.3 cm) mit flachem Boden und angesetztm Schliff mit Rückflußkühler und Sicapent-Trockenrohr wurde eine Lösung von **1** und **2** in Mesitylen 4 h auf 160 °C (Methode A) oder in *m*-Xylol 16 h auf 140 °C (Methode B) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Umsetzungen mit verlängerten Reaktionszeiten: Wie vorstehend nach Methode B, jedoch unter Verlängerung der Reaktionszeiten bis zur vollständigen Umsetzung des Eduktes **1** (Tab. 6–8).

6-Methoxy-2H-pyran-2-on (**1x**): Zu einer Aufschlammung von 0.59 g (5.26 mmol) 4,5-Dihydro-2H-pyran-2,6(3H)-dion in 150 ml Diethylether tropft man bei Raumtemp. langsam eine Lösung von Diazomethan in Diethylether bis zur Bildung einer klaren Lösung, läßt dann 24 h bei Raumtemp. stehen, trocknet mit Natriumsulfat und entfernt den Ether im Rotationsverdampfer. Rohausb. 0.71 g zerfließende gelbe Kristalle, die chromatographisch nicht gereinigt werden konnten. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.75 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.90 (d, 1H, 3-H), 6.58–7.25 (m, 2H, 4-, 5-H).

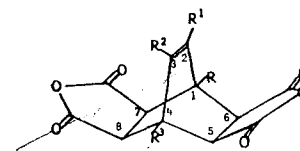
Vergleichende Umsetzungen der 2H-Pyran-2-one **1** mit Propiolsäure-methylester (**6**) zu Benzoessäure-methylestern **8**

Allgemeines: **1** und **6** wurden in ein Glasrohr (10 cm × 0.7 cm) eingewogen und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Glasrohr wurde an der Ölpumpe evakuiert, abgeschmolzen, 2 h auf 200 °C erhitzt und anschließend auf Raumtemp. gekühlt. Nach Öffnen der Ampulle wurde das gebildete rohe Isomerengemisch mit Chloroform gelöst und gaschromatographisch bestimmt. Dann wurde das

Tab. 6. Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5,6:7,8-tetracarbonsäure-dianhydride **5** aus 2H-Pyran-2-onen **1** und Maleinsäureanhydrid (**2**) (zu Tab. 1)

<u>2H-Pyran-2-on</u> [mg] (mmol) in [ml] Lösungsm.	<u>2</u> [g] (mmol)	Methode	Produkte		Summenformel (Molmasse)	Analyse	
			Ausb. [mg]	Schmp. [°C] ( <i>m</i> -Xylol) [Lit.]		C	H
<u>1a</u> 96.1 (1.0) [8]	249.2 (3.0)	A	<u>5a</u> 136.3	355 (Zers.) [349] <sup>5)</sup>			
<u>1b</u> 154.1 (1.0) [8]	294.2	A	<u>5b</u> 113.6	295 (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub> (306.2)	Ber. 54.91 Gef. 54.69	3.29 3.32
<u>1d</u> 154.1 (1.0) [8]	294.2	A	<u>5c</u> 42.8	321 (Zers.) [331] <sup>5)</sup>			
<u>1e</u> 154.1 (1.0) [8]	294.2	A	<u>5d</u> 107.9	295 (Zers.)			
<u>1f</u> 126.1 (1.0) [8]	294.2	A	<u>5d</u> 155.2				
<u>1f</u> 252.2 (2.0) [15]	490.0 (5.0)	B	<u>5d</u> 502.9	291 (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> (278.2)	Ber. 56.12 Gef. 56.28	3.62 3.68
<u>1g</u> 38.5 (0.33) [1]	73.6 (0.75)	A	<u>5e</u> 22.3				
<u>1g</u> 126.0 (1.0) [4]	294.2	B	<u>5e</u> 74.2	296 (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> (278.2)	Gef. 56.20	3.61
<u>1h</u> 280.0 (2.0) [15]	490.0 (5.0)	B	<u>5f</u> 250.1	363 (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> (292.2)	Ber. 57.54 Gef. 57.44	4.14 4.03
<u>1i</u> 280.0 (2.0) [15]	490.0	B	<u>5g</u> 553.4	322 (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> (292.2)	Gef. 57.44	4.09
<u>1j</u> 142.2 (1.0) [8]	294.2	B	<u>5h</u> 271.3	284 (Zers.)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> (306.3)	Ber. 58.83 Gef. 58.62	4.61 4.59
<u>1k</u> 700.0 (5.0) [25]	1170.0 (12)	B	<u>5i</u> 251.5	332 (Zers.) [333–336] <sup>16)</sup>			
<u>1m</u> 156.1 (1.1) [8]	294.2	B	<u>5j</u> 113.3	291 [keine Daten] <sup>15c)</sup>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> (308.2)	Ber. 54.55 Gef. 54.31	3.92 3.92
<u>1o</u> 1960.0 (10.7) [40]	2940.0 (30.0)	B	<u>5k</u> 2920.0	234.5	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> (348.3)	Ber. 58.62 Gef. 58.44	4.63 4.67
<u>1p</u> 84.8 (0.51) [4]	151.7 (1.54)	B	<u>5l</u> 82.8	331	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> (318.3)	Ber. 60.38 Gef. 60.14	4.43 4.37
<u>1q</u> 90.0 (0.5) [4]	155.4 (1.58)	B	<u>5m</u> 24.2	268–269 [78.3 <sup>b)</sup> 47 <sup>1)</sup> ]	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> (332.3)	Ber. 61.45 Gef. 60.82	4.85 4.90
<u>1r</u> 97.1 (0.5) [4]	155.4	B	<u>5n</u> 69.3	251–252 [114.1 <sup>c)</sup> 66 <sup>1)</sup> ]	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> (346.3)	Ber. 62.42 Gef. 62.31	5.24 5.27
<u>1s</u> 104.1 (0.5) [4]	155.4	B	<u>5o</u> 69.3	210–211 [101.0 <sup>c)</sup> 56 <sup>1)</sup> ]	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> (360.4)	Ber. 66.33 Gef. 63.08	5.59 5.64
<u>1t</u> 117.7 (0.5) [4]	155.4	B	<u>5p</u> 41.0 <sup>c)</sup> ± 21%	226	C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub> (388.4)	Ber. 64.94 Gef. 64.90	6.23 6.13
<u>1u</u> 125.2 (0.5) [4]	155.4	B	<u>5q</u> Spuren <sup>c)</sup>	221			
<u>1v</u> 132.2 (0.5) [4]	183.0 (1.86)	B	<u>5r</u> 84.4 <sup>d)</sup> ± 41%	279–280	C <sub>23</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub> (416.5)	Ber. 66.33 Gef. 65.22	6.78 6.50

a) Ausbeuten in %; Tab. 1. — b) Nach 95 h. — c) Nach 62 h. — d) Nach 107 h bei 200 °C.

Tab. 7. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Daten der Diadditionsprodukte **5** in LM (Lösungsmittel), δ (ppm)

<u>5</u> (LM)	1-H (1H)	2-H (1H)	3-H (1H)	4-H (1H)	6-, 7-H (2H)	5-, 8-H (2H)	<sup>3</sup> J <sub>4,5</sub> [Hz]	<sup>3</sup> J <sub>5,6</sub> [Hz]	<sup>4</sup> J <sub>2,4</sub> [Hz]	Son- stige J [Hz]	R, R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup>
<u>5a</u> ([D <sub>6</sub> ])DMSO)	3.48- 3.52 (m)	3.38 (dd, 2H, 2-, 3-H)		3.48- 3.52 (m)		3.61 (t, 4H, 5-, 6-, 7-, 8-H)					
<u>5b</u> ([D <sub>6</sub> ])DMSO)		6.65 (dd)	6.54 (dd)	3.63 (mc)	3.82 (mc)	3.81 (dd)	2.9	8.5	1.1	J <sub>2,3</sub> =8.6 J <sub>3,4</sub> =6.1	R: 3.86 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<u>5c</u> ([D <sub>6</sub> ])DMSO)	3.74 (s)		7.33 (dd)	4.01 (d)		3.74 (s, 4H, 5-, 6-, 7-, 8-H)				J <sub>1,3</sub> =1.7 J <sub>3,4</sub> =6.3	R <sup>1</sup> : 3.68 (s, 3H, CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
<u>5d</u> (CD <sub>3</sub> CN)		6.21 (dd)	6.32 (dd)	3.64 (mc)	3.78 (d)	3.58 (dd)	3.1	8.6	1.0	J <sub>2,3</sub> =8.7 J <sub>3,4</sub> =5.6	R: 3.62 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )
<u>5e</u> ([D <sub>6</sub> ])DMSO)	3.82 (dd)		4.97 (dd)	3.46 (mc)	3.65 (dd)	3.54 (dd)	3.4	8.6		J <sub>1,3</sub> =2.3 J <sub>3,4</sub> =6.7	R <sup>1</sup> : 3.81 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )
<u>5f</u> (CD <sub>3</sub> CN)	3.48 (d)			3.49 (d)	3.40 (dd)	3.41 (dd)	3.3	8.5		J <sub>1,6</sub> =3.0	R <sup>2</sup> : 1.58 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ) R <sup>1</sup> : 3.51 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )
<u>5g</u> (CD <sub>3</sub> CN)			4.95 (d)	3.66 (mc)	3.18 (d)	3.44 (dd)	3.2	8.6		J <sub>3,4</sub> =6.9	R: 1.72 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ) R <sup>1</sup> : 3.45 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )
<u>5h</u> (CD <sub>3</sub> CN)			4.97 (d)	3.65 (mc)	3.44 (d)	3.43 (dd)	2.3	8.5		J <sub>3,4</sub> =6.9	R: 2.27 (q, 2H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.15 (t, 3H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) R <sup>1</sup> : 3.44 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )
<u>5i</u> ([D <sub>6</sub> ])DMSO)		4.73 (d)		3.25 (dd)	3.26 (d)	3.69 (dd)	3.3	2.2			R: 1.67 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), R <sup>2</sup> : 3.38 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )
<u>5j</u> ([D <sub>6</sub> ])DMSO)		a)		3.25 (d)	3.92 (d)	3.75 (dd)	3.3	8.7	2.2		R, R <sup>2</sup> : 3.40, 3.55 (2s, 6H, 2OCH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup>
<u>5k</u> ([D <sub>6</sub> ])DMSO)				3.36 (d)	3.38 (d)	3.74 (dd)	3.3	8.6			R, R <sup>2</sup> : 1.68, 1.71 (2s, 6H, 2CH <sub>3</sub> ) <sup>a)</sup> R <sup>1</sup> : 4.11 (q, 2H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ), 1.15 (t, 3H, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> )
<u>5l</u> (CD <sub>3</sub> CN)				3.48 (mc)	3.22 (d)	3.48 (mc)		8.8			R, R <sup>1</sup> : 1.74 (qt, 2H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.58, 2.46 (2t, 4H, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) R <sup>2</sup> : 3.65 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )
<u>5m</u> (CD <sub>3</sub> CN)				3.95 (t)	3.12 (d)	3.50 (dd)	3.4	8.6			R, R <sup>1</sup> : 1.30-1.38, 1.56-1.64 (2m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.13, 2.58 (2t, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) R <sup>2</sup> : 3.53 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )
<u>5n</u> (CD <sub>3</sub> CN)				3.95 (t)	3.08 (d)	3.56 (dd)	3.5	8.6			R, R <sup>1</sup> : 1.33-1.40, 1.49-1.57 (2m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.21-2.24, 2.59-2.63 (2m, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) 2.14 (s, 2H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) R <sup>2</sup> : 3.54 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )
<u>5o</u> (CD <sub>3</sub> CN)				3.99 (t)	3.08 (d)	3.57 (dd)	3.5	8.6			R, R <sup>1</sup> : 1.31-1.39, 1.47-1.55 (2m, 8H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ), 2.24-2.64 (2t, 4H, CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> ) R <sup>2</sup> : 3.57 (s, 3H, OCH <sub>3</sub> )

<sup>a)</sup> Nicht zuzuordnen.

Tab. 8.  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten der Diadditionsprodukte **5** in LM (Lösungsmittel),  $\delta$  (ppm)

$\delta$ (LM)	1-C	2-C	3-C	4-C	6-, 7-C	5-, 8-C	C=O	$R, R^1, R^2$
<b>5a</b> ( $[\text{D}_6]$ DMSO)	33.2	132.5	132.5	33.2	42.9	42.9	172.1	-
<b>5b</b> ( $[\text{D}_6]$ DMSO)	52.9	132.6	130.3	46.9	46.8	43.4	171.1 170.2	$R$ : 168.8 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 33.7 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )
<b>5c</b> ( $[\text{D}_6]$ DMSO)	52.3	141.1 <sup>a)</sup>	134.9 <sup>a)</sup>	34.5	42.5 <sup>a)</sup>	42.8 <sup>a)</sup>	171.5 171.2	$R^1$ : 162.2 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 33.4 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )
<b>5d</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	43.8	137.1	131.5	33.6	45.9	44.1	172.2 169.1	$R$ : 51.8 ( $\text{OCH}_3$ )
<b>5e</b> ( $[\text{D}_6]$ DMSO)	37.6	158.3	91.8	33.7	44.3	43.1	172.2 171.7	$R^1$ : 55.8 ( $\text{OCH}_3$ )
<b>5f</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	35.5	112.6	150.6	41.1	44.7	45.2	172.8 172.5	$R^1$ : 57.4 ( $\text{OCH}_3$ ) $R^2$ : 14.8 ( $\text{CH}_3$ )
<b>5g</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	42.9	160.7	92.5	34.6	49.6	46.3	172.5 171.1	$R$ : 14.9 ( $\text{CH}_3$ ) $R^1$ : 56.6 ( $\text{OCH}_3$ )
<b>5h</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	46.1	161.0	92.8	34.2	46.2	44.6	172.6 170.9	$R$ : 18.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 7.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) $R^1$ : 56.6 ( $\text{OCH}_3$ )
<b>5i</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	41.4	98.2	159.2	38.6	45.7 <sup>a)</sup>	50.5 <sup>a)</sup>	172.2 171.3	$R$ : 19.8 ( $\text{CH}_3$ ) $R^2$ : 56.6 ( $\text{OCH}_3$ )
<b>5j</b> ( $[\text{D}_6]$ DMSO)	80.0	96.5	156.4	36.9	44.2 <sup>a)</sup>	44.4 <sup>a)</sup>	131.3 168.5	$R$ : 55.8 ( $\text{OCH}_3$ ) <sup>a)</sup> $R^2$ : 51.0 ( $\text{OCH}_3$ )
<b>5k</b> ( $[\text{D}_6]$ DMSO)	40.8	141.2 <sup>a)</sup>	132.2 <sup>a)</sup>	39.8	48.6	43.8	171.8 169.8	$R$ : 19.7 ( $\text{CH}_3$ ) <sup>a)</sup> $R^1$ : 164.4 ( $\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) 60.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) 13.8 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) $R^2$ : 16.3 ( $\text{CH}_3$ ) <sup>a)</sup>
<b>5l</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	33.1	115.2	148.1	39.3	46.5 <sup>a)</sup>	48.7 <sup>a)</sup>	171.8 172.3	$R-R^1$ : 21.7–29.0 ( $-(\text{CH}_2)_3-$ ) $R^2$ : 58.3 ( $\text{OCH}_3$ )
<b>5m</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	42.8	115.1	150.2	33.9	45.9 <sup>a)</sup>	51.0 <sup>a)</sup>	171.9 172.6	$R-R^1$ : 21.8–28.5 ( $-(\text{CH}_2)_4-$ ) $R^2$ : 56.8 ( $\text{OCH}_3$ )
<b>5n</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	49.6	121.4	150.8	34.5	46.4 <sup>a)</sup>	51.9 <sup>a)</sup>	171.8 172.6	$R-R^1$ : 24.9–33.4 ( $-(\text{CH}_2)_5-$ ) $R^2$ : 57.2 ( $\text{OCH}_3$ )
<b>5o</b> ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	48.9	119.4	152.4	34.8	46.4 <sup>a)</sup>	52.5 <sup>a)</sup>	171.1 172.5	$R-R^1$ : 23.4–33.3 ( $-(\text{CH}_2)_6-$ ) $R^2$ : 57.1 ( $\text{OCH}_3$ )

a) Zuordnung unsicher.

Chloroform im Rotationsverdampfer abgetrennt, der Rückstand mit Petrolether/Ethylacetat (2:1) über Kieselgel chromatographiert, die Ausb. an reinem Isomerengemisch durch Auswiegen bestimmt und das Isomerenverhältnis mittels  $^1\text{H}$ -NMR überprüft (Tab. 9).

Kompetitive Umsetzungen von 2H-Pyran-2-on (**1a**) mit den substituierten 2H-Pyran-2-onen **1b,c,f,g** und Propiolsäure-methylester (**6**) in *m*-Xylol zu Benzoessäure-methylestern **8**

Allgemeines: Jeweils 1 ml einer 0.5 M Lösung von **1b,c,f,g** in *m*-Xylol wurde mit 1 ml einer 0.5 M Lösung von **1a** in *m*-Xylol und 1 ml einer 1 M Lösung von **6** in *m*-Xylol (alle Lösungen mit Diphenylether 0.5 M als Standard) gemischt und auf 100°C erwärmt; nach 17 h bzw. 34 h wurden die Ausb. an **8** gaschromatographisch über Eichmessungen bestimmt (Fehlergrenze  $\pm 0.1\%$ ) (Tab. 10).

Vergleichende Umsetzungen von 2H-Pyran-2-onen **1** mit Phenylacetylen (**9**) zu Biphenylen **10** (zu Tab. 3)

Tab. 9. Isomere Benzoessäure-methylester-Gemische **8** aus jeweils 1.0 mmol 2H-Pyran-2-on **1** und 126.1 mg (1.5 mmol) Propiolsäure-methylester (**6**) (zu Tab. 2)

<b>1</b> mg	Produkt- gemisch	Ausb. <sup>a)</sup> mg (Rein- produkt)	proz. Isomeren- verhältnis (Reinprodukt) nach $^1\text{H}$ -NMR <sup>b)</sup>	Isomeren- zuordnung mittels
<b>1a</b> 96.1	<b>8a</b>	76.7		
<b>1b</b> 154.1	<b>8b + 8c</b>	185.2	<b>8b:8c</b> = 67:33	<b>8b, 8c</b>
<b>1c</b> 38.5 <sup>d)</sup>	<b>8d + 8b</b>	26.8	nicht bestimmt	<b>8d</b>
<b>1d</b> 154.1	<b>8b + 8d</b>	189.4	<b>8b:8d</b> = 42:58	<b>8d</b>
<b>1e</b> 154.1	<b>8c + 8b</b>	193.9	<b>8c:8b</b> = 62:38	<b>8b</b>
<b>1f</b> 126.1	<b>8e + 8f</b>	107.8	<sup>c)</sup>	<b>8e</b> <sup>18)</sup> , <b>8f</b> <sup>19)</sup>
<b>1g</b> 126.1	<b>8g + 8e</b>	74.0	<b>8g:8e</b> = 70:30	<b>8g</b> <sup>18)</sup> , <b>8e</b> <sup>18)</sup>
<b>1h</b> 140.1	<b>8h + 8i</b>	95.0	<b>8h:8i</b> = 50:50	<b>8h</b> <sup>20)</sup>
<b>1i</b> 140.1	<b>8h + 8j</b>	171.7	<b>8h:8j</b> = 42:38	
<b>1j</b> 154.2	<b>8k + 8l</b>	183.3	<b>8k:8l</b> = 63:37	<b>8l</b> <sup>21)</sup>
<b>1k</b> 140.1	<b>8m + 8n</b>	78.5	<b>8m:8n</b> = 88:12	<b>8n</b> <sup>22)</sup> , $^1\text{H}$ -NMR
<b>1l</b> 184.2	<b>8o + 8p</b>	91.4	<b>8o:8p</b> = 81:89	$^1\text{H}$ -NMR
<b>1m</b> 156.1	<b>8q + 8r</b>	28.0	<b>8q:8r</b> = 87:13	$^1\text{H}$ -NMR
<b>1o</b> 196.2	<b>8s + 8t</b>	203.6	<b>8s:8t</b> = 39:61	<b>8t</b> <sup>18)</sup>
<b>1w</b> 28.1 <sup>e)</sup>	<b>8u + 8v</b>	23.0	nicht bestimmt	<b>8u</b> $^1\text{H}$ -NMR
<b>1x</b> 126.1 <sup>f)</sup>	<b>8f + 8e</b>	89.9	nicht bestimmt	<b>8f, 8e</b> <sup>18)</sup>

a) Ausbeuten in % s. Tab. 2. — b) Nach chromatographischer Reinigung über Kieselgel. — c) Keine Trennung der Isomeren. — d) (0.25 mmol **1c**) und 42.0 mg (0.50 mmol) **6**. — e) (0.20 mmol **1w**) + 25.2 mg (0.20 mmol) **6**. — f) Rohprodukt.

Tab. 10. Kompetitive Umsetzungen von 2H-Pyran-2-on (**1a**) mit den substituierten 2H-Pyran-2-onen **1b,c,f,g** und Propiolsäure-methylester (**6**) in *m*-Xylol bei 140°C

	Benzoessäure- methylester <b>8</b>	Ausb. (%)		Benzoessäure- methylester <b>8</b>	Ausb. (%)
<b>1b</b>	<b>8a</b>	11.8	<b>1f</b>	<b>8a</b>	11.0
	<b>8b</b>	6.0		<b>8e</b>	0.4
	<b>8c</b>	0.8		<b>8f</b>	34.0
<b>1c</b>	<b>8a</b>	11.0	<b>1g</b>	<b>8a</b>	10.8
	<b>8d</b>	6.0	<b>1g</b> <sup>a)</sup>	<b>8a</b>	27.2
	<b>8b</b>	0.1		<b>8g</b>	Spuren

a) Reaktionszeit 34 h.

Tab. 11. Isomere Biphenyle **10** aus jeweils 154.7 mg (1.0 mmol) Phenylacetylen (**9**) und 2H-Pyran-2-onen **1** (jeweils 1.0 mmol) (zu Tab. 3)

<u>1</u>	[mg]	Produkt- gemisch	Ausb. <sup>a)</sup> [mg] (Rein- produkt)	<u>1</u>	[mg]	Produkt- gemisch	Ausb. <sup>a)</sup> [mg] (Rein- produkt)
<u>1a</u>	96.1		123.3	<u>1g</u>	126.1	<u>10g+10e</u>	65.7 <sup>d)</sup>
<u>1b</u>	154.1	<u>10b+10c</u> <sup>b)</sup>	205.4	<u>1h</u>	140.1	<u>10h+10i</u>	33.6 <sup>d)</sup>
<u>1d</u>	154.1	<u>10b+10d</u>	212.0	<u>1i</u>	70.1 <sup>e)</sup>	<u>10h+10i</u>	63.5 <sup>d)</sup>
<u>1e</u>	154.1	<u>10c+10d</u> <sup>c)</sup>	152.1	<u>1j</u>	154.2	<u>10k+10l</u>	140.1 <sup>d)</sup>
<u>1f</u>	126.1	<u>10e+10f</u>	124.0				

<sup>a)</sup> Ausbeuten in % s. Tab. 3. — <sup>b)</sup> **10b:10c** = (9–12):(91–88). —

<sup>c)</sup> **10c:10b** = 54:46, jeweils <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt nach chromatographischer Reinigung des Produktgemisches. —

<sup>d)</sup> Verunreinigt mit Phenyl-naphthalin. — <sup>e)</sup> (= 0.5 mmol) + 77.4 mg (0.7 mmol) **9**.

**Allgemeines:** Umsetzung und Aufarbeitung erfolgten analog der Umsetzung mit Propiolsäure-methylester (**6**), die Reaktionszeit betrug jedoch 24 h bei 200°C. Die Zuordnung des Isomeren erfolgte durch gaschromatographischen Vergleich (Tab. 11).

#### CAS-Registry-Nummern

**1a:** 504-31-4 / **1b:** 25991-27-9 / **1c:** 59776-81-7 / **1d:** 6018-41-3 / **1e:** 68160-93-0 / **1f:** 51270-28-1 / **1g:** 100047-51-6 / **1h:** 108298-28-8 / **1i:** 108298-29-9 / **1j:** 108298-30-2 / **1k:** 672-89-9 / **1e:** 108153-40-8 / **1m:** 21249-83-2 / **1n:** 670-35-9 / **1o:** 3385-34-0 / **1p:** 108298-31-3 / **1q:** 108298-32-4 / **1r:** 108298-33-5 / **1s:** 108593-29-9 / **1t:** 108593-30-2 / **1u:** 108593-31-3 / **1v:** 108298-34-6 / **1w:** 98546-40-8 / **1x:** 84507-41-5 / **2:** 108-31-6 / **5a:** 63527-57-1 / **5b:** 108593-32-4 / **5c:** 108647-51-4 / **5d:** 108593-33-5 / **5e:** 108593-34-6 / **5f:** 108593-35-7 / **5g:** 108593-36-8 / **5h:** 108593-37-9 / **5i:** 108593-38-0 / **5j:** 108647-52-5 / **5k:** 99348-51-3 / **5l:** 108593-39-1 / **5m:** 108593-40-4 / **5n:** 108593-41-5 / **5o:** 108593-42-6 / **5p:** 108593-54-0 / **5q:** 108593-55-1 / **5r:** 108593-56-2 / **6:** 922-67-8 / **8a:** 93-58-3 / **8b:** 1459-93-4 / **8c:** 131-11-3 / **8d:** 120-61-6 / **8e:** 5368-81-0 / **8f:** 606-45-1 / **8g:** 121-98-2 / **8h:** 70347-04-5 / **8i:** 3556-83-0 / **8j:** 42981-93-1 / **8k:** 102820-38-2 / **8l:** 108593-43-7 / **8m:** 35598-05-1 / **8n:** 108593-44-8 / **8o:** 22895-19-8 / **8p:** 20319-44-2 / **8q:** 2150-41-6 / **8r:** 2150-37-0 / **8s:** 108593-45-9 / **8t:** 108593-46-0 / **8u:** 23676-08-6 / **8v:** 108593-47-1 / **9:** 536-74-3 / **10a:** 92-52-4 / **10b:** 16606-00-1 / **10c:** 16605-99-5 / **10d:** 720-75-2 / **10e:** 2113-56-6 / **10f:** 86-26-0 / **10g:** 613-37-6 / **10h:** 108593-48-2 / **10i:** 108593-49-3 / **10j:** 108593-50-6 / **10k:** 108593-51-7 / **10l:** 108593-52-8 / 4-Hydroxy-2H-pyran-2-on: 50607-32-4 / 4-Hydroxy-5-methyl-2H-pyran-2-on: 96089-06-4 / 4-Hydroxy-3-methyl-2H-pyran-2-on: 96089-07-5 / 4-Hydroxy-3-ethyl-2H-pyran-2-on: 96088-63-0 / 4-Hy-

droxy-5,6-propandiyl-2H-pyran-2-on: 90345-58-7 / 4-Hydroxy-5,6-butandiyl-2H-pyran-2-on: 18693-00-0 / 4-Hydroxy-5,6-pentandiyl-2H-pyran-2-on: 102654-30-8 / 4-Hydroxy-5,6-hexandiyl-2H-pyran-2-on: 100058-82-0 / 4-Hydroxy-5,6-octandiyl-2H-pyran-2-on: 104155-61-5 / 4-Hydroxy-5,6-nonandiyl-2H-pyran-2-on: 104155-62-6 / 4-Hydroxy-5,6-decandiyl-2H-pyran-2-on: 104172-22-7 / 6-Hydroxy-2H-pyran-2-on: 108593-53-9

1) Th. Ziegler, Teil der *Dissertation*, Univ. Stuttgart, 1986.

2) 2a) N. P. Shusharina, *Russ. Chem. Rev.* **43** (1974) 851. — 2b) T. D.

Baily, *Chem. Heterocycl. Comp.*, Ed. G. R. Newkome, Vol. 14/

15, S. 75, J. Wiley & Sons, New York 1984. — 2c) H. Behringer,

D. Heckmaier, *Chem. Ber.* **102** (1969) 2835. — 2d) G. Märkl, R.

Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4695. — 2e) D. L. Boger, M. D.

Mullican, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 4033. — 2f) M. Noguchi, S.

Kakimoto, H. Kawakami, S. Kajigaeshi, *Heterocycles* **23** (1985)

1085. — 2g) P. Martin, E. Steiner, J. Streith, T. Winkler, D. Bellus,

*Tetrahedron* **41** (1985) 4057. — 2h) G. Himbert, W. Brunn, *Liebigs*

*Ann. Chem.* **1986**, 1067.

3) 3a) F. Effenberger, K. H. Schönwälder, *Chem. Ber.* **117** (1984)

3270. — 3b) F. Effenberger, Th. Ziegler, K. H. Schönwälder,

*Chem. Ber.* **118** (1985) 741. — 3c) F. Effenberger, Th. Ziegler, K.

H. Schönwälder, Th. Kesmarszky, B. Bauer, *Chem. Ber.* **119**

(1986) 3394.

4) I. Imagawa, A. Haneda, T. Nakayawa, M. Kawamisi, *Tetra-*

*hedron* **34** (1978) 1893.

5) O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **490** (1931) 257.

6) 6a) A. Mielert, C. Braig, J. Sauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 954. —

6b) C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege, R. Sustmann, *Chem.*

*Ber.* **113** (1980) 1663.

7) J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.* **97** (1964) 3183.

8) T. Mitsudo, Y. Ogino, Y. Komiya, H. Watanabe, Y. Watanabe,

*Organometallics* **2** (1983) 1202.

9) M. Goldstein, G. Thayer, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1925.

10) T. L. Nesterova, N. P. Shusharina, E. V. Shulishov, *Zh. Org.*

*Khim.* **21** (1985) 427.

11) J. Sauer, H. Wiest, *Angew. Chem.* **74** (1962) 353.

12) M. Winnik, *Chem. Rev.* **81** (1981) 491.

13) 13a) F. Jordache, F. Chiraleu, M. Avram, *Rev. Roumaine de Chim.*

**20** (1975) 233. — 13b) M. Grassi, G. di Silvestro, M. Farina, *Gazz.*

*Chim. Ital.* **111** (1981) 341.

14) N. Kamezawa, K. Sakashita, *Org. Magn. Reson.* **1969**, 405.

15) 15a) J. A. Reed, C. L. Schilling, R. F. Tarvin, T. A. Rettig, J. K.

Stille, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 2188. — 15b) S. D. Burke, J. O.

Saunders, C. W. Murtiashaw, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2425. —

15c) A. P. Kozikowski, R. Schmiesing, *Tetrahedron Lett.* **1978**,

4241. — 15d) W. Jarre, D. Breniek, F. Korte, *Naturwissenschaften*

**62** (1975) 391.

16) J. D. Bu'Lock, H. G. Smith, *J. Chem. Soc.* **1960**, 502.

17) M. Stetter, C.-W. Schellhammer, *Liebigs Ann. Chem.* **605** (1957)

58.

18) K. Kindler, *Liebigs Ann. Chem.* **452** (1927) 100.

19) H. Offermann, *Liebigs Ann. Chem.* **280** (1894) 7.

20) C. Schall, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **12** (1897) 824.

21) H. Richtzenhain, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **77** (1944) 1.

22) A. N. Meldrum, *J. Chem. Soc.* **99** (1911) 1716.

[23/87]