

Alexander Schönberg und Erich Singer

1.2.3-Tricarbonylverbindungen, V¹⁾

Hydratbildende cyclische 1.2.3-Tricarbonylverbindungen als Dienophile in Diels-Alder-Reaktionen

Aus der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 20. August 1970)

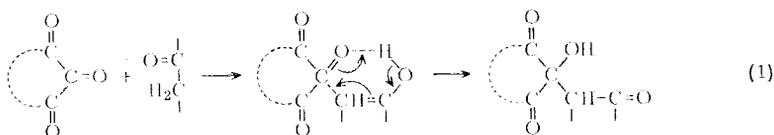
Cyclische 1.2.3-Tricarbonylverbindungen (vgl. 5–8) reagieren als Dienophile mit Isopren und 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) unter Bildung der Spiro-dihydropyrane 9–16. Die IR- und Massenspektren der Reaktionsprodukte sowie die NMR-Spektren von 9 und 10 werden diskutiert.

1.2.3-Tricarbonyl Compounds, V¹⁾

Hydrate-forming 1.2.3-Tricarbonyl Compounds as Dienophiles in Diels-Alder Reactions

The 1.2.3-tricarbonyl compounds 5–8 react as dienophiles and add isoprene or 2.3-dimethyl-but-1.3-diene to yield the spiro-dihydropyranes 9–16. I.r., mass, and n.m.r. spectra are discussed.

Im Rahmen unserer Arbeiten über hydratbildende Carbonylverbindungen haben wir bereits über die nicht katalysierte Aldol-Addition von enolisierbaren Methylenverbindungen an hydratbildende cyclische 1.2.3-Tricarbonylverbindungen, die vermutlich nach Schema (1) verlaufen, berichtet^{1d)}.



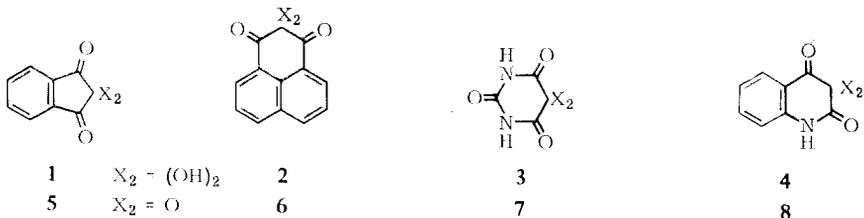
Wir haben jetzt die Einwirkung von Dienen auf diese Verbindungen untersucht und berichten im folgenden als Beitrag zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit der zentralen Carbonylgruppe in 1.2.3-Tricarbonylverbindungen über unsere Ergebnisse.

Wie wir fanden, setzen sich die Tricarbonylverbindungen 5–8, die sich in 1.2-Dimethoxy-äthan als Lösungsmittel mit Hilfe von Molekularsieb 3 Å²⁾ aus den Hydraten 1–4 durch Entwässerung leicht darstellen lassen^{1d)}, bei Raumtemperatur mit Dienen um.

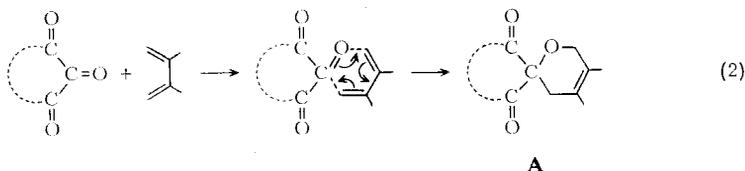
¹⁾ I.–IV. Mittell.: ^{1a)} A. Schönberg und R. C. Azzam, J. chem. Soc. [London] 1939, 1428;

^{1b)} A. Schönberg und R. C. Azzam, J. org. Chemistry 23, 286 (1958); ^{1c)} A. Schönberg und E. Singer, Tetrahedron Letters [London] 1969, 4571; ^{1d)} A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. 103, 3871 (1970). Die Veröffentlichungen a) bis d) waren bisher nicht zu einer Serie zusammengefaßt.

²⁾ Molekularsieb 3 Å, Produkt der Firma E. Merck, Darmstadt. Zur Anwendung vgl. Firmenschrift „Molekularsiebe Merck zum Trocknen von organischen Lösungsmitteln“.

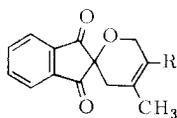


Mit Isopren und 2.3-Dimethyl-butadien entstehen nach dem allgemeinen Schema (2) Diels-Alder-Produkte vom Typ A.

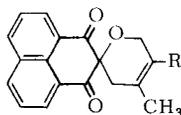


Struktur und Eigenschaften der Reaktionsprodukte

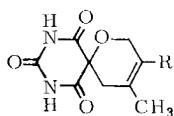
Nach dem allgemeinen Schema (2) haben wir die Verbindungen **9**–**16** hergestellt.



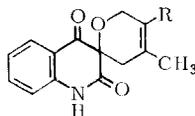
9: R = H
10: R = CH₃



11: R = H
12: R = CH₃



13: R = H
14: R = CH₃



15: R = H
16: R = CH₃

Unsere Strukturvorschläge für die Reaktionsprodukte **9**–**16** stützen sich auf die ermittelten Analysenwerte, die IR- und Massenspektren. Von den Verbindungen **9** und **10** wurden auch die NMR-Spektren ausgewertet.

Die stickstoffhaltigen Reaktionsprodukte **13**–**16** liefern nur wenig befriedigende und streuende Analysenwerte, insbesondere für Kohlenstoff. In einem solchen Fall, bei **14**, ergab aber eine Hochauflösung im Massenspektrum ein für die Summenformel C₁₀H₁₂N₂O₄ zutreffendes Molekulargewicht.

*IR-Spektren*³⁾: Die Verbindungen **9**–**12** zeigen sowohl in Kaliumbromid als auch bei **9** und **10** in Tetrachlorkohlenstoff *keine* OH-Banden. Im Bereich der Carbonyl-Absorption findet sich bei **9** und **10** eine aufgespaltene Bande mit Maxima bei 1747 bzw. 1745 und 1713 bzw. 1712/cm. Dieser Befund ist für 2.2-disubstituierte Indandion-

³⁾ Soweit nicht anders angegeben, wurden die Spektren in Kaliumbromid mit einem Leitz-Unicam Sp 200 G gemessen.

(1.3)-Derivate charakteristisch⁴⁾. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die nach Schema (1) erhaltenen Aldol-Addukte des Indantrions-(1.2.3) („Triketohydrindens“, 5) diese Aufspaltung der Carbonylbande im Gegensatz zum Grundkörper Ninhydrin (1) nicht zeigen^{1 d)}. Das Spektrum von **1** in 1.2-Dimethoxy-äthan enthält ebenfalls zwei Carbonylbanden, $\nu_{C=O} = 1763$ und $1737/\text{cm}$. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wie Tab. 1 zeigt, in den IR-Spektren der *peri*-Naphthindandion-(1.3)-Derivate **11** und **12**⁵⁾. Bei den stickstoffhaltigen Verbindungen **13**–**16** ist eine Zuordnung der Banden sowohl im Carbonylgruppen-Bereich als auch im Bereich der OH- und NH-Absorptionen wegen der Anzahl der funktionellen Gruppen nur bedingt möglich. Zwischen 3000 und 3500/cm ist jedoch keine Bande vorhanden, die man nach Form und Lage einer OH-Gruppe eindeutig zuordnen könnte. Tab. 1 enthält die IR-Banden der Reaktionsprodukte oberhalb 1500/cm.

Tab. 1. IR-Banden der Reaktionsprodukte **9**–**16** oberhalb 1500/cm³⁾ in KBr (CCl₄)

9	10	11	12	13	14	15	16
					3548		
					3488	3205	3212
				3208	3230	3150	3158
			3070	3095	3100	3112	3105
2980 (2980)	3005 (3003)	2973	2990	2983		3070	
(2943)	2950 (2935)	2933	2935	2943	2938	3013	3008
2915 (2920)	2903	2908	2888	2877	2880	2933	2910
2860 (2865)	2860 (2870)	2830				2875	2865
1747 (1755)	1745 (1755)	1712	1718	1758	1763	1710	1713
1712 (1725)	1712 (1723)	1681	1692	1733	1745	1677	1695
					1717		1683
1595 (1605)	1590 (1605)	1588	1588	1687	1696	1614	1617
		1580	1580			1602	1600

*) Breite Bande mit den angegebenen Maxima.

*Massenspektren*⁶⁾: Die Tab. 2 enthält einige Peaks der Massenspektren der Reaktionsprodukte **9**–**16**. Die Molekül-Ionen werden auf mindestens drei verschiedenen Wegen fragmentiert. So finden sich in allen Spektren Peaks für $M - \text{CH}_3$, $M - \text{H}_2\text{O}$ und $M - \text{CO}$, die in einigen Fällen durch metastabile Peaks belegt sind.

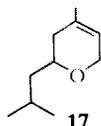
Auffällig und ungewöhnlich ist die Abspaltung von Wasser, vermutlich aus dem Dihydropyran-Ring der Reaktionsprodukte, die jedoch nicht isoliert dasteht. So finden sich in den von *Ohloff* und Mitarbb.⁷⁾ für **17** und **18** angegebenen Massenspektren ohne näheren Hinweis Peaks für $M - 18$.

4) Darauf wurde mehrfach hingewiesen, vgl. u. a. *A. Schönberg* und *K. Junghans*, Chem. Ber. **96**, 3328 (1963), und *M. P. Cava* und *R. Pohlke*, J. org. Chemistry **27**, 1564 (1962).

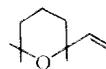
5) Die Aufspaltung der Carbonylbande in 2.2-disubstituierten *peri*-Naphthindandion-(1.3)-Derivaten wurde ebenfalls mehrfach behandelt. Vgl. u. a. *B. Eistert* und *W. Reiss*, Chem. Ber. **87**, 92 (1954), und zwar S. 102. Eine Zusammenfassung mit experimentellem Material findet sich in der Dissertation *W. Eifler*, Univ. Saarbrücken 1964, S. 42.

6) Die Massenspektren wurden mit dem MS 9 der Firma AEI bei 70 eV und unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Die Zahlen in Klammern hinter den *m/e*-Werten geben die Intensitäten in % an.

7) *G. Ohloff*, *K. H. Schulte-Elte* und *B. Willhalm*, Helv. chim. Acta **47**, 602 (1964), und zwar S. 615 und 617.



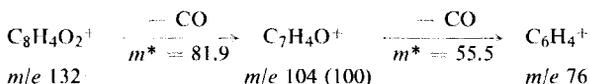
17

 m/e 154 (16) M^+ m/e 136 (1) $M-H_2O$ 

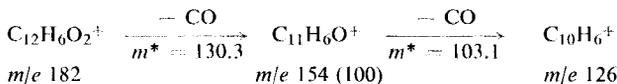
18

 m/e 172 (0) M^+ m/e 154 (3,6) $M-H_2O$

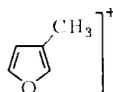
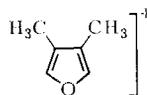
Die Massenspektren der Indandion-Derivate **9** und **10** enthalten ferner Peaks für folgende Übergänge:



Die *peri*-Naphthindandion-Derivate **11** und **12** fragmentieren analog:



Die Spektren der aus Isopren hergestellten Addukte **9** und **11** enthalten einen Peak bei m/e 82, die aus 2,3-Dimethyl-butadien erhaltenen Verbindungen **10** und **12** dagegen einen Peak bei m/e 96. Wir nehmen daher an, daß es sich dabei um die Fragment-Ionen **19** und **20** oder deren offenkettige Isomere handelt.

19 (m/e 82)**9**: (11)**11**: (4)20 (m/e 96)**10**: (27)**12**: (14)

Tab. 2. Peaks der Massenspektren der Reaktionsprodukte **9–16** in m/e -Werten (Intensität in %)

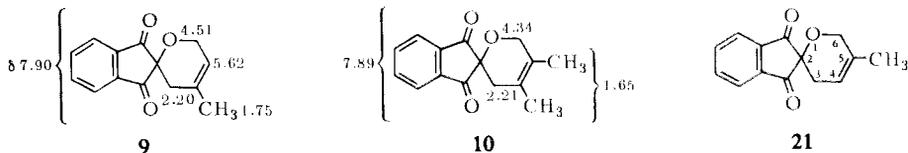
	9	10	11	12	13 ⁺⁾	14 ⁺⁾	15	16
M^+	228 (12)	242 (3)	278 (32)	292 (6)	210 (3)	224 (2)	243 (8)	257 (13)
$M-CH_3$	213 (2)	227 (5)	263 (5)	277 (6)*	195 (8)	209 (14)	228 (6)	242 (16)*
$M-H_2O$	210 (12)*	224 (44)*	260 (15)	274 (26)*	192 (89)	206 (100)	225 (7)	239 (62)*
$M-CO$	200 (10)*	214 (7)	250 (73)*	264 (17)	182 (64)	196 (31)	215 (55)*	229 (43)
$C_7H_4O^+$	104 (100)	104 (100)						
$C_{11}H_6O^+$			154 (100)	154 (100)				
20		96 (27)		96 (14)		96 (72)		
19	82 (11)		82 (4)		82 (100)			
							119 (100)	200 (100)
							(nicht zugeordnet)	

⁺⁾ In den Spektren dieser Verbindungen haben folgende Signale Intensitäten größer als 100%: **13**: m/e 41 und 39, **14**: m/e 120. Als Basis wurde das nächst kleinere Signal gewählt.

* Diese Abbaureaktionen sind durch metastabile Peaks belegt.

In den Spektren der stickstoffhaltigen Verbindungen können diese Signale nicht so eindeutig zugeordnet werden. Die Massenspektren der Verbindungen **13–16** sind im Gegensatz zu denen von **9–12** peakreich. Auffällig ist die Übereinstimmung ganzer Peakgruppen, z. B. bei **15** und **16**, im Bereich $m/e < 210$.

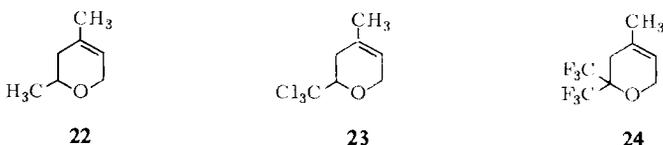
*NMR-Spektren*⁸⁾: In den nachstehenden Formeln sind die chemischen Verschiebungen für **9** und **10** angegeben. Alle aufgeführten Signale sind Multipletts. Die Anzahl der durch Integration ermittelten Protonen stimmt innerhalb der Fehlergrenze mit den geforderten Werten überein.



Im NMR-Spektrum von **9** ist das Multipllett bei δ 4.51 im Vergleich zu **10** (δ 4.34) deutlich aufgespalten. Man kann bei **9** mindestens fünf Spitzen mit einem Abstand von jeweils etwas mehr als 2 Hz erkennen. Da auch das olefinische Proton ein breites und deutlich aufgespaltenes Multipllett gibt, schließen wir, daß eine Kopplung mit kleiner Kopplungskonstante zwischen der zum Ringsauerstoff α -ständigen Methylengruppe und dem olefinischen Proton vorliegt. Dieser Befund schließt die zu **9** isomere Struktur **21** für das Reaktionsprodukt aus **5** und Isopren aus. Im NMR-Spektrum von **21** sollte das Multipllett für die CH_2 -Gruppe in 3-Stellung wegen der Kopplung mit dem benachbarten olefinischen Proton aufgespalten sein, während die CH_2 -Gruppe in 6-Stellung ein Multipllett verursachen müßte, das dem analogen Signal im Spektrum von **10** weitgehend entsprechen sollte.

Carbonylgruppen als Dienophile

In der Literatur sind einige Diels-Alder-Reaktionen mit Carbonylgruppen als Dienophil beschrieben. So entstehen aus Aldehyden (Formaldehyd und Acetaldehyd) und 1,3-Dienen in einigen wenigen Fällen die entsprechenden Dihydropyrane⁹⁾. Acetaldehyd und Isopren liefern z. B. in kleinen Ausbeuten das Addukt **22**¹⁰⁾. Diese Reaktionen erfordern extreme Bedingungen und lassen sich nicht verallgemeinern¹¹⁾.



Wesentlich glatter und bei milderen Bedingungen verlaufen Diels-Alder-Reaktionen mit in α -Stellung perhalogenierten Carbonylverbindungen. So haben *Dale* und *Sisti*^{10,12)} die Umsetzungen verschiedener 1,3-Diene mit Chloral untersucht. Aus Chloral und Isopren erhielten sie das Addukt **23**. *Linn*¹³⁾ setzte Hexafluoraceton mit Isopren zur Verbindung **24** um. Die

⁸⁾ Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian HA 100 in CDCl_3 gegen TMS als inneren Standard bei Raumtemperatur gemessen.

⁹⁾ T. L. Gresham und T. R. Steadman, J. Amer. chem. Soc. **71**, 737 (1949).

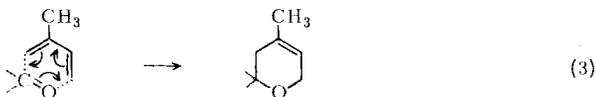
¹⁰⁾ W. J. Dale und A. J. Sisti, J. Amer. chem. Soc. **76**, 81 (1954).

¹¹⁾ J. Hamer und J. A. Turner, Carbonyl and Thiocarbonyl Compounds as Dienophiles in J. Hamer (Hrsg.), 1,4-Cycloaddition Reactions, S. 205, Academic Press, New York und London 1967.

¹²⁾ W. J. Dale und A. J. Sisti, J. org. Chemistry **22**, 449 (1957).

¹³⁾ W. J. Linn, J. org. Chemistry **29**, 3111 (1964).

Isopren-Addukte **22–24** entstehen, wie auch die von uns beschriebenen Verbindungen aus Isopren, nach Schema (3), d.h. durch Addition der nichtsubstituierten Doppelbindung des Diens an das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe.



Eine Sonderstellung nehmen die perhalogenierten *o*-Benzochinone ein, da sie mit Doppelbindungssystemen sowohl als 1.3-Diene (Tetrachlor-*o*-chinon und Styrol¹⁴) bzw. Thiofluorenon¹⁵) als auch als Dienophile reagieren können. Auf die glatte Reaktion dieser Chinone mit 1.3-Dienen und die Problematik der Strukturaufklärung der dabei entstehenden Produkte sei hingewiesen^{14, 16, 17}.

Diels-Alder-Reaktionen mit Mesoxalsäuredinitril und Mesoxalsäure-diäthylester als Dienophile beschrieben *Achmatowicz* und *Zamojski*^{18, 19}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Ausführung der Analysen sind wir Frau Dr. *U. Faass* und für die Aufnahme der Massenspektren Herrn Dr. *H. Bethke* zu großem Dank verpflichtet. Unser besonderer Dank gilt Fräulein *H. Pannier* für ihre Hilfe bei der Ausführung der Versuche.

Beschreibung der Versuche

Das verwendete handelsübliche 1.2-Dimethoxy-äthan (Dimethylglykol)²⁰, im folgenden mit DMG bezeichnet, wurde durch Filtrieren über eine mit Molekularsieb 3 Å²¹) und Aluminiumoxid, neutral²¹), beschickte Säule absolutiert und gereinigt².

Alle Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert.

Versuche mit Indantrion-(1.2.3) (5)

Allgemeine Vorschrift: 1.78 g (0.01 Mol) *Ninhydrin* (1) in 30 ccm DMG wurden mit ca. 25 ccm *Molekularsieb* 3 Å²¹) im festverschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehengelassen. Nach etwa 5 Min. war die Lösung deutlich rotviolett geworden; nach einigen Stdn. enthielt sie meist rotviolette Kristalle von 5.

Dann gab man *Isopren* oder *2.3-Dimethyl-butadien-(1.3)* im Überschuß (1.1–1.5 ccm) hinzu. Nach etwa 4 Wochen unter Lichtausschluß bei Raumtemp. wurde die jetzt gelbe Lösung vom Molekularsieb abfiltriert, das Filtrat i.Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Benzin (60–70°) verrieben.

In Toluol ist die Reaktion zwischen 5 und dem Dien bereits nach 4 Tagen abgeschlossen. Die Aufarbeitung erfolgt wie beschrieben und liefert nahezu die gleichen Ausbeuten. Die

¹⁴) *L. Horner* und *H. Merz*, *Liebigs Ann. Chem.* **570**, 89 (1950).

¹⁵) *A. Schönberg* und *B. König*, *Chem. Ber.* **101**, 725 (1968).

¹⁶) *M. F. Ansell* und *V. J. Leslie*, *Chem. Commun.* **1967**, 949.

¹⁷) *W. M. Horspool*, *Synthetic 1.2-Quinones: Synthesis and Thermal Reactions*, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* **23**, 204 (1969), vgl. S. 233.

¹⁸) *O. Achmatowicz* und *A. Zamojski*, *Bull. Acad. polon. Sci., Classe III*, **5**, 927 (1957), *C. A.* **52**, 6333 d (1958).

¹⁹) *O. Achmatowicz* und *A. Zamojski*, *Roczniki Chem.* **35**, 1251 (1961), *C. A.* **57**, 13713h (1962).

²⁰) Produkt der Firma Dr. Th. Schuchardt, München.

²¹) Aluminiumoxid, neutral, für Säulenchromatographie der Firma Riedel-deHaën, Seelze.

Dehydratisierung von **1** zu **5** verläuft in Toluol im Vergleich zu Versuchen in DMG dagegen wesentlich langsamer (8–10 Tage bei Raumtemp.). Es entstehen grüne Lösungen mit rot-violetten Kristallen von **5** als Bodenkörper.

[1.3-Dioxo-indan]-2-spiro-2'-[4'-methyl-3'.6'-dihydro-2'H-pyran] (**9**): Farblose Kristalle aus Benzin (60–70°), Schmp. 88–90°, Ausb. 1.73 g (76%).

$C_{14}H_{12}O_3$ (228.3) Ber. C 73.67 H 5.30 Gef. C 73.65 H 5.43

[1.3-Dioxo-indan]-2-spiro-2'-[4'.5'-dimethyl-3'.6'-dihydro-2'H-pyran] (**10**): Farblose Kristalle aus Benzin (60–70°), Schmp. 72–74°, Ausb. 1.70 g (70%).

$C_{15}H_{14}O_3$ (242.3) Ber. C 74.36 H 5.82 Gef. C 74.20 H 5.66

Versuche mit 2.3-Dihydro-phenalentrion-(1.2.3) („peri-Naphthindantrion-(1.2.3)“, **6**)

Allgemeine Vorschrift: 2.28 g (0.01 Mol) 2.3-Dihydro-phenalentrion-(1.2.3)-hydrat (**2**)²²⁾ wurden in 30 ccm DMG mit ca. 25 ccm Molekularsieb 3 Å²⁾ im festverschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehengelassen. Die Lösung färbte sich rot, und ziegelrotes **6** kristallisierte aus. Dann gab man Isopren oder 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) im Überschuß (1.1–1.5 ccm) hinzu. Nach einigen Tagen unter Lichtausschluß bei Raumtemp. wurde die jetzt gelbe Lösung vom Molekularsieb abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht.

Versuche mit Benzol an Stelle von DMG als Lösungsmittel lieferten die gleichen Produkte in nahezu gleichen Ausbeuten ohne wesentliche Unterschide in den Reaktionszeiten. Die Dehydratisierung von **2** zu **6** verläuft in Benzol langsamer.

[1.3-Dioxo-2.3-dihydro-phenalen]-2-spiro-2'-[4'-methyl-3'.6'-dihydro-2'H-pyran] (**11**): Gelborangefarbene Kristalle aus Toluol/Benzin (90–100°), Schmp. 143–145°, Ausb. 2.44 g (88%).

$C_{18}H_{14}O_3$ (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 Gef. C 77.69 H 5.34

[1.3-Dioxo-2.3-dihydro-phenalen]-2-spiro-2'-[4'.5'-dimethyl-3'.6'-dihydro-2'H-pyran] (**12**): Gelborangefarbene Kristalle aus Benzin (90–100°), Schmp. 128–130°, Ausb. 2.46 g (84%).

$C_{19}H_{16}O_3$ (292.3) Ber. C 78.06 H 5.52 Gef. C 77.89 H 5.61

Versuche mit Alloxan (**7**)

Allgemeine Vorschrift: 1.60 g (0.01 Mol) Alloxan-hydrat²³⁾ in 30 ccm DMG wurden mit ca. 25 ccm Molekularsieb 3 Å²⁾ im festverschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 4–6 Tagen wurde die gelb gewordene Lösung mit Isopren oder 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) im Überschuß (1.1–1.5 ccm) versetzt. Bei Raumtemp. und unter Lichtausschluß ließ man 5 Tage stehen, filtrierte vom Molekularsieb und dem entstandenen farblosen Niederschlag ab und zog den Rückstand mit heißem DMG aus. Der restliche Rückstand bestand aus Molekularsieb und wurde verworfen. Die vereinigten Filtrate brachte man i. Vak. bis fast zur Trockne und versetzte mit Benzin (90–100°).

[2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin]-5-spiro-2'-[4'-methyl-3'.6'-dihydro-2'H-pyran] (**13**): Farblose Kristalle aus Äthanol, Schmp. 255–256° (Zers.), Ausb. 2.00 g (95%).

$C_9H_{10}N_2O_4$ (210.2) Ber. C 51.43 H 4.80 N 13.33 Gef. C 51.28 H 4.92 N 13.02

[2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin]-5-spiro-2'-[4'.5'-dimethyl-3'.6'-dihydro-2'H-pyran] (**14**): Farblose Kristalle aus DMG/Benzin (90–100°), Schmp. 218–220°, Ausb. 2.01 g (89%).

$C_{10}H_{12}N_2O_4$ (224.2) Ber. C 53.57 H 5.39 N 12.49 Gef. C 52.20 H 5.55 N 12.63
Mol.-Gew. (massenspektrometr., Hochauflösung) Ber. 224.0797 Gef. 224.0797

²²⁾ Zur Darstellung von **2** hat sich das in der Dissertation *W. Eifler*, Univ. Saarbrücken 1964, S. 111, beschriebene Verfahren besonders bewährt.

²³⁾ Alloxan (Monohydrat) der Firma Dr. Th. Schuchardt, München.

Versuche mit Chinisatin (8)

Allgemeine Vorschrift: 1.93 g (0.01 Mol) *Chinisatin-hydrat*²⁴⁾ (**4**) in 30 ccm DMG ließ man mit ca. 25 ccm *Molekularsieb* 3 Å²⁾ im festverschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehen. Die Lösung färbte sich rot und schied rote Kristalle von **8** aus. Dann gab man *Isopren* oder *2.3-Dimethyl-butadien-(1.3)* im Überschuß (1.1–1.5 ccm) hinzu. Nach 14 Tagen bei Raumtemp. und unter Lichtausschluß wurde die jetzt gelbe Lösung filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand umkristallisiert.

[*2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*]-3-spiro-2'-[*4'-methyl-3'.6'-dihydro-2'H-pyran*] (**15**): Farblose Kristalle aus Benzol, Schmp. 136–138°, Ausb. 2.12 g (87%).

C₁₄H₁₃NO₃ (243.3) Ber. C 69.12 H 5.39 N 5.76 Gef. C 69.24 H 5.38 N 5.76

[*2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin*]-3-spiro-2'-[*4'.5'-dimethyl-3'.6'-dihydro-2'H-pyran*] (**16**): Farblose Kristalle aus Toluol, Schmp. 178–180°, Ausb. 2.16 g (84%).

C₁₅H₁₅NO₃ (257.3) Ber. C 70.02 H 5.88 N 5.44 Gef. C 69.36 H 5.71 N 5.55

²⁴⁾ Th. Kappe, E. Lender und E. Ziegler, Mh. Chem. **99**, 2157 (1968).