

## 5,6-Dihydro-2*H*-pyrane durch [4 + 2]-Cycloaddition von Mesoxalsäure-diethylester an 1-Alkoxy-1,3-butadiene

Birgit Potthoff und Eberhard Breitmaier\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn,  
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

Eingegangen am 24. Januar 1986

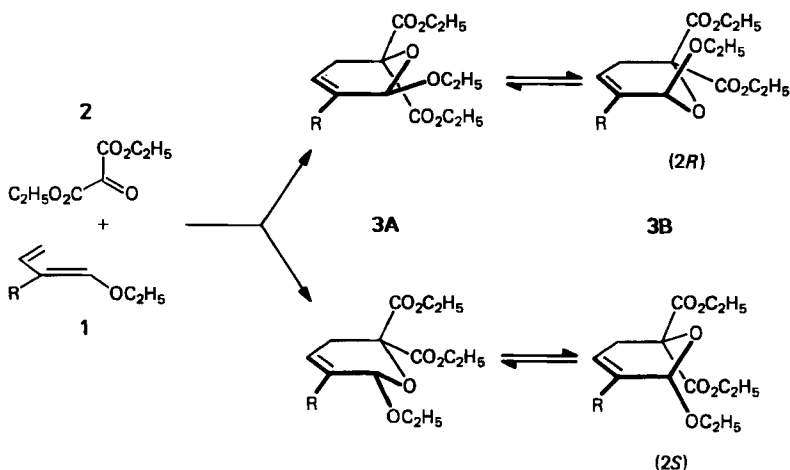
### 5,6-Dihydro-2*H*-pyrans by [4 + 2]-Cycloaddition of Diethyl Mesoxalate to 1-Alkoxy-1,3-butadienes

The enantiomers of diethyl 3-alkyl-2-ethoxy-5,6-dihydro-2*H*-pyran-6,6-dicarboxylates **3** are obtained under mild conditions in yields >95% by [4 + 2]-cycloaddition of diethyl mesoxalate **2** to 2-alkyl-1-ethoxy-1,3-butadienes **1** which are easily prepared by Wittig alkenylation of 2-alkyl-3-ethoxyacroleins.

Grenzorbital-Betrachtungen führen zu der Vorhersage, daß 5,6-Dihydro-2*H*-pyrane gut durch thermische [4 + 2]-Cycloaddition elektronenarmer Carbonylverbindungen (gesenktes LUMO) an elektronenreiche 1,3-Diene (gehobenes HOMO) zugänglich sind<sup>1)</sup>. Dieses für die Synthese von Zuckerderivaten sehr wertvolle Konzept wurde bereits mehrfach erfolgreich angewendet<sup>2–4)</sup>.

Als elektronenreiches 1,3-Dien wurde meist das über 1-Methoxy-1-buten-3-in leicht zugängliche 1-Methoxy-1,3-butadien eingesetzt. Glyoxyl- und Mesoxalsäureester bewährten sich als elektronenarme Carbonylverbindungen.

Nach eigenen Arbeiten entstehen 2-Alkyl-1-ethoxy-1,3-butadiene **1** bequem durch Wittig-Alkenylierung der 2-Alkyl-3-ethoxyacroleine<sup>5)</sup>. Die Variation der 2-Alkyl-Gruppe und ein



Ersatz der 3-Ethoxy-Funktion durch andere Donor-Gruppen in den 3-Ethoxyacroleinen ermöglicht die Herstellung variabel substituierter elektronenreicher 1,3-Diene<sup>6)</sup>. Wir fanden, daß die [4 + 2]-Cycloaddition des Mesoxalsäure-diesters **2** an 2-Alkyl-1-ethoxy-1,3-diene **1** unter milden Bedingungen, schnell und in vorzüglichen Ausbeuten (Tab. 1) zu den 3-Alkyl-2-ethoxy-6,6-bis(ethoxycarbonyl)-5,6-dihydro-2H-pyranen **3** führt. Es entsteht das Gemisch der Enantiomeren (2*R*,2*S*), die jeweils in zwei Halbsessel-Konformeren A und B vorliegen können. Dabei sind die A-Konformeren infolge des anomeren Effektes im Nachteil.

Tab. 1. Ausbeuten und Charakterisierungsdaten der hergestellten 3-Alkyl-2-ethoxy-5,6-dihydro-2H-pyran-6,6-dicarbonsäure-diethylester **3**

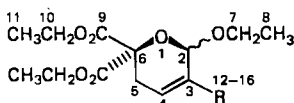
Verbindung R	Ausb. (%)	Summen- formel	Sdp. [°C] (Torr/Pa)	Molmasse	Analyse C H
<b>3a</b> CH <sub>3</sub>	98	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>	165 (0,05/6,67)	Ber. 286.1423 Gef. 286.1416	Ber. 58.73 7.75 Gef. 58.29 7.62
<b>3b</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	93	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	167 (0,05/6,67)	Ber. 300.1551 Gef. 300.1572	Ber. 59.99 8.05 Gef. 60.25 7.87
<b>3c</b> <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	95	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	170 (0,05/6,67)	Ber. 314.1729 Gef. 314.1719	Ber. 61.13 8.34 Gef. 61.41 8.28
<b>3d</b> <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	97	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	Schmp. 54–55	Ber. 314.1729 Gef. 314.1722	Ber. 61.13 8.34 Gef. 61.03 8.16
<b>3e</b> <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	97	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub>	176 (0,01/1,33)	Ber. 328.1886 Gef. 328.1904	Ber. 62.18 8.59 Gef. 62.48 9.10
<b>3f</b> <i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	99	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	181 (0,01/1,33)	Ber. 342.2042 Gef. 342.2067	Ber. 63.14 8.83 Gef. 63.35 8.62

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen [ppm] der hergestellten 3-Alkyl-2-ethoxy-5,6-dihydro-2H-pyran-6,6-dicarbonsäure-diethylester **3** in Deuteriochloroform

	2-H	4-H	5-H	7-H	8-H	10-H	10-H'	11-H	11-H'	12-H	13-H	14-H
<b>3a</b>	4.75	5.45	2.06 2.60	3.29 3.69	0.89	4.21–4.15		1.2		1.45		
<b>3b</b>	5.05	5.56	2.29 2.85	3.55 4.00	0.95	4.35–4.15		1.2		1.12	1.35	
<b>3c</b>	5.01	5.58	2.28 2.82	3.51 4.00	0.85	4.35–4.15		1.2		1.95	1.10	1.35
<b>3d</b>	5.09	5.52	2.24 2.80	3.50 3.95	1.00	4.35–4.15		1.2		1.52	0.95	0.89
<b>3e</b>	5.03	5.60	2.30 2.85	3.53 4.02	0.85	4.35–4.15		1.2		1.95	1.29	1.15 <sup>a)</sup>
<b>3f</b>	5.31	5.90	2.60 3.15	3.85 4.20	1.05	4.65–4.35		1.45		2.30	2.15	1.91 <sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> 15-H 1.35.

<sup>b)</sup> 15-H 1.58, 16-H 1.33.



**3**

B. P. dankt der *Konrad-Adenauer-Stiftung* für ein Stipendium. Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

3-Alkyl-2-ethoxy-5,6-dihydro-2H-pyran-6,6-dicarbonsäure-diethylester **3a–f**: In einer Druckflasche werden 10 mmol frisch destilliertes 2-Alkyl-1-ethoxy-1,3-butadien **1**<sup>9)</sup> und 1.75 g (10 mmol) Mesoxalsäure-diethylester (**2**) zusammengegeben. Nach Verschluss wird der Ansatz 6 h unter Rühren (Magnet) auf 50°C erhitzt. Dabei bildet sich ein hell oranges Öl, das säulenchromatographisch (Kieselgel, Chloroform als Laufmittel) oder durch Destillation bei 0.05–0.01 Torr (Tab. 1) gereinigt wird. Ausbeuten, Charakterisierungsdaten und Protonenverschiebungen sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 39501-93-4 / **1b**: 100842-06-6 / **1c**: 100842-07-7 / **1d**: 100842-08-8 / **1e**: 100842-09-9 / **1f**: 100842-10-2 / **2**: 609-09-6 / (**R**)-**3a**: 100842-00-0 / (**S**)-**3a**: 100842-11-3 / (**R**)-**3b**: 100842-01-1 / (**S**)-**3b**: 100858-10-4 / (**R**)-**3c**: 100842-02-2 / (**S**)-**3c**: 100842-12-4 / (**R**)-**3d**: 100842-03-3 / (**S**)-**3d**: 100842-13-5 / (**R**)-**3e**: 100842-04-4 / (**S**)-**3e**: 100842-14-6 / (**R**)-**3f**: 100842-05-5 / (**S**)-**3f**: 100842-15-7

<sup>1)</sup> Vgl. D. Hoppe, Nachr. Chem. Tech. Lab. **30**, 403 (1982).

<sup>2)</sup> J. Jurczak, A. Konowal und A. Zamojski, Roczn. Chem. **44**, 1587 (1970); J. Mieczkowski, J. Jurczak, M. Chmielowski und A. Zamojski, Carbohydr. Res. **56**, 180 (1977).

<sup>3)</sup> S. David, J. Enstacha und A. Lubineau, C. R. Acad. Sci., Ser. C, Fr. **276**, 1465 (1973); S. David und J. Enstacha, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 **1979**, 2230.

<sup>4)</sup> R. R. Schmidt und R. Angebauer, Angew. Chem. **89**, 822 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 783 (1977); R. R. Schmidt und A. Wagener, Synthesis **1981**, 273; M. Maier und R. R. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **1985**, 2261.

<sup>5)</sup> B. Potthoff und E. Breitmaier, Chem. Ber. **118**, 4646 (1985).

<sup>6)</sup> B. Potthoff, Diplomarbeit, Universität Bonn 1984; R. Thiem, Diplomarbeit, Universität Bonn 1986.