

Enolate, II<sup>1)</sup>

# Einfache Synthese von 3,4-Dihydro-2,4-dioxo-2*H*-pyranen und 2-Pyronen

## Enolate als 1,3-Dianion-Äquivalente

### Kristall- und Molekülstruktur von 6-Ethoxy-3,4-dihydro-3,3-dimethyl-2,4-dioxo-2*H*-pyran-5-carbonsäure-ethylester

Rolf W. Saalfrank<sup>\*\*</sup>, Jürgen Gündel<sup>a</sup>, Günther Roßmann<sup>a</sup>, Martin Hanek<sup>\*)a</sup>, Walter Rost<sup>a</sup>, Karl Peters<sup>b</sup> und Hans Georg von Schnering<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg<sup>a</sup>,  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung<sup>b</sup>,  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 27. November 1989

**Key Words:** 1,3-Dianion equivalents / 2*H*-Pyrans, 3,4-dihydro-2,4-dioxo- / Enolate ions / 2-Pyrones

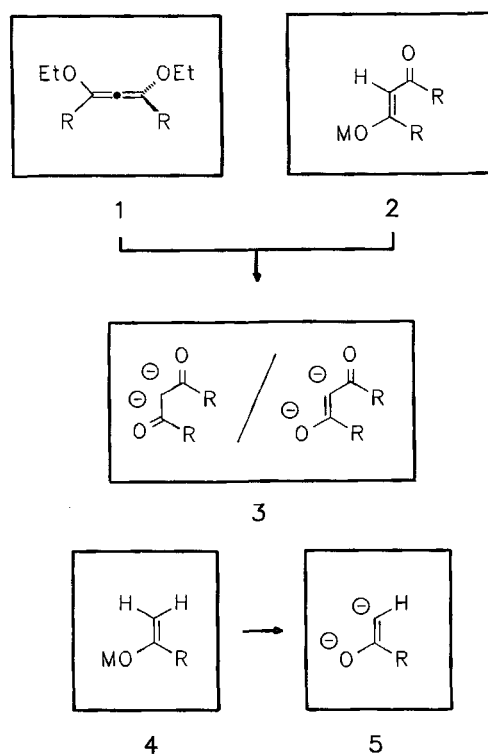
**Enolate Ions, II<sup>1)</sup>. – Convenient Synthesis of 3,4-Dihydro-2,4-dioxo-2*H*-pyrans and 2-Pyrones. – Enolate Ions as Synthetic Equivalents of 1,3-Dianions. – Crystal and Molecular Structure of Ethyl 6-Ethoxy-3,4-dihydro-3,3-dimethyl-2,4-dioxo-2*H*-pyran-5-carboxylate**

Reaction of dimethylmalonyl chloride (**6a**) or cyclic 1,1-dicarbonyl dichlorides **6b–d** with two equivalents of lithium enolates **7**, **22**, and silyl enol ethers **8**, respectively, yields 3,4-dihydro-2,4-dioxo-2*H*-pyrans **10**, **24**, or spiro compounds **11–13**, **25–27**. The spiro[2.5]octenes **11** and **25** isomerize spontaneously to give 2-pyrones **14**, **28**, whereas spiro[3.5]nonenes **12**, **26** rearrange only on heating in the presence of aluminium trichloride to form the corresponding 2-pyrones **15** and **29**.

However, **10**, **13** as well as **24**, **27** do not isomerize under these conditions. Reaction of dicarbonyl dichlorides **6a**, **c** with one equivalent of ketene acetal **16** leads to hydroxy-dioxo-2*H*-pyrans **17a**, **c**. On the contrary, treatment of tetraethoxyallene (**18**) with dicarbonyl dichlorides **6a**, **b** leads to dihydro-2,4-dioxo-2*H*-pyran **19a** (X-ray structure analysis) and spiro[2.5]octene **19b**, respectively. Isomerization of **19b** yields a mixture of 2-pyrene **20** and 4-pyrene **21**.

Die Synthonstrategie hat sich bei der Entwicklung neuer Synthesemethoden bestens bewährt<sup>2)</sup>. In diesem Zusammenhang gilt unsere besondere Aufmerksamkeit seit langem Tetradoron-substituierten Allenen **1**, die wie 1,1-/1,3-Dianionen **3** von Malonester (R = OEt) oder Malonamiden (R = NR<sub>2</sub>) reagieren<sup>3)</sup>. Ausgehend von dem für die Allene **1** entwickelten Konzept hat sich gezeigt, daß auch die Enolate bzw. Silylenolether **2** (M = Li, SiMe<sub>3</sub>) von 1,3-Dicarbonylverbindungen als 1,3-Dianion-Äquivalente **3** (R = OEt, Aryl, Alkyl) einsetzbar sind<sup>1)</sup>. Dieses Konzept ließ sich auf die Enolate von Methylketonen **4** (M = Li) übertragen, die als 1,3-Dianion-Äquivalente vom Typ **5** aufzufassen sind.

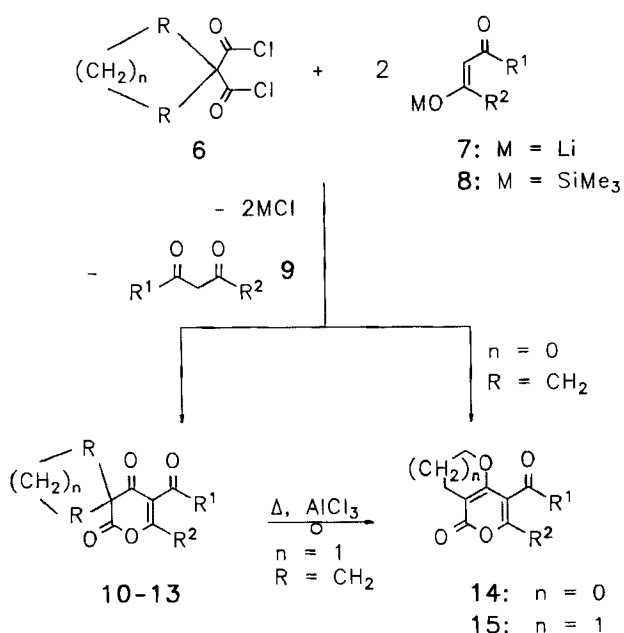
(Trimethylsilyl)enolether von Aldehyden und acyclischen oder cyclischen Ketonen<sup>4)</sup>, Ketoenolether<sup>5)</sup>, Acetessigestern<sup>6)</sup> und die Thallium(I)-Salze von *tert*-Butylacetessigestern<sup>7)</sup> reagieren bei der Acylierung mit Malonyldichlorid unter Ringschluß zu 2*H*-Pyran-2-onen<sup>8)</sup>. Im folgenden berichten wir über eine einfache Methode zur Darstellung von 2*H*-Pyran-2-onen mit breit gefächertem Substitutionsmuster. Da 2*H*-Pyran-2-one in der Natur weit verbreitet sind und zudem



<sup>\*)</sup> Teil der Dissertation von M. Hanek 1988. Die Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

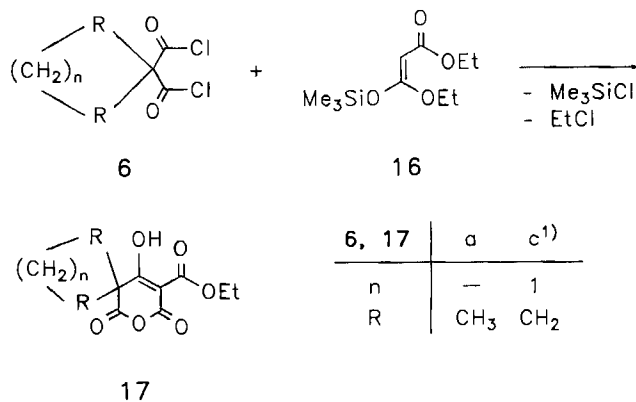
unterschiedlichste biologische Aktivität aufweisen<sup>9)</sup>, sind neue Synthesen für diese Substanzklasse willkommen.

Bei der Umsetzung von Dimethylmalonyldichlorid (**6a**) sowie der cyclischen 1,1-Dicarbonsäure-dichloride **6b–d** mit zwei Äquivalenten der Lithiumenolate **7** bzw. Silylenol-ether **8** (Einzelheiten siehe konkretes Beispiel im exp. Teil) entstehen neben den 1,3-Dicarbonylverbindungen **9** die 3,4-Dihydro-3,3-dimethyl-2,4-dioxo-2*H*-pyrane **10** bzw. die Spiro-Verbindungen **11–13**. Die Spiro[2.5]octene **11** ( $n = 0$ ) entziehen sich der Isolierung, da sie spontan isomerisieren und die korrespondierenden 2-Pyrone **14** bilden. Während die Spiro[3.5]nonene **12** ( $n = 1$ ) in der Hitze in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid in die entsprechenden 2-Pyrone **15** umlagern<sup>10)</sup>, isomerisieren die 3,4-Dihydro-3,3-dimethyl-2,4-dioxo-2*H*-pyrane **10** sowie die Spiro[4.5]decene **13** ( $n = 2$ ) unter diesen Bedingungen nicht.

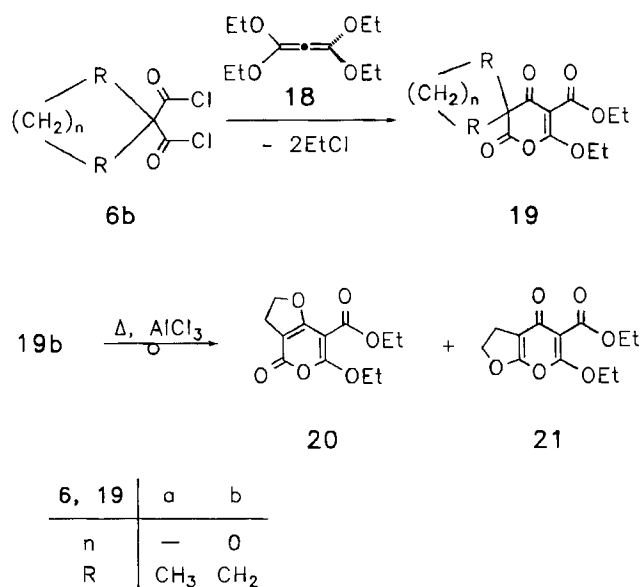


Zu anderen Ergebnissen gelangt man bei der Umsetzung von Dimethylmalonyldichlorid (**6a**) bzw. 1,1-Cyclobutan-dicarbonyldichlorid (**6c**) mit (Ethoxycarbonyl)keten-ethyl-(trimethylsilyl)acetal (**16**) im Molverhältnis 1:1. Abspaltung von Chlortrimethylsilan und Ethylchlorid liefert 3,6-Dihydro-4-hydroxy-3,3-dimethyl-2,6-dioxo-2*H*-pyran-5-carbonsäure-ethylester (**17a**) bzw. 9-Hydroxy-5,7-dioxo-6-oxaspiro[3.5]non-8-en-8-carbonsäure-ethylester (**17c**). Der Silylenolether **16** reagiert hierbei als 1,3-Dianion-Äquivalent von Malonsäure-*mono*ethylester und nicht als 1,3-Dianion-Äquivalent **3** ( $R = \text{OEt}$ ) von Malonester.

Anders als der Silylenolether **16** ist Tetraethoxyallen (**18**) ( $\equiv 1$ ,  $R = \text{OEt}$ ) zu keiner Ausweichreaktion befähigt. Bei



der Umsetzung mit den disubstituierten Malonyldichloriden **6a, b** reagiert **18** als 1,3-Dianion-Äquivalent **3** ( $R = \text{OEt}$ ) von Malonester. Unter Abspaltung von zwei mol Ethylchlorid entstehen 3,4-Dihydro-3,3-dimethyl-2,4-dioxo-2*H*-pyran (**19a**) bzw. Spiro[2.5]octen **19b**. Im Gegensatz zu den Spiro[2.5]octenen **11** ist **19b** isolierbar. Aluminiumchlorid-katalysierte Isomerisierung von **19b** bei 150°C liefert ein Gemisch bestehend aus 2-Pyron **20** und 4-Pyron **21**<sup>11)</sup>, das bisher noch nicht getrennt werden konnte.



Bei der Reaktion von Dimethylmalonyldichlorid (**6a**) sowie der cyclischen 1,1-Dicarbonsäure-dichloride **6b–d** mit zwei Äquivalenten der Lithiumenolate **22**<sup>12)</sup> (Es ist zweckmäßig, die Enolate **22** aus den korrespondierenden Silylenolethern mit Methyllithium zu erzeugen<sup>13)</sup>. Weitere Einzelheiten siehe konkretes Beispiel im exp. Teil.) entstehen neben den Methylketonen **23** die 3,4-Dihydro-3,3-dimethyl-2,4-dioxo-2*H*-pyrane **24** bzw. die Spiro-Verbindungen **25–27**. Die Spiro[2.5]octene **25** ( $n = 0$ ) entziehen sich der Isolierung, da sie spontan isomerisieren und die korrespondierenden 2-Pyrone **28** bilden. Während die Spiro[3.5]nonene **26** ( $n = 1$ ) in der Hitze in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid in die entsprechenden 2-Pyrone **29** umlagern, isomerisieren die 3,4-Dihydro-3,3-dimethyl-2,4-dioxo-



### Kristall- und Molekülstruktur von 19a

Die Konstitution von **19a** geht nicht eindeutig aus den IR- und NMR-Spektren hervor. Die erhaltenen Daten wären auch mit isomeren Strukturen vereinbar. Deshalb wurde von 6-Ethoxy-3,4-dihydro-3,3-dimethyl-2,4-dioxo-2H-pyran-5-carbonsäure-ethylester (**19a**) eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Einzelheiten der Strukturbestimmung sind Tab. 1, 2 und 3 sowie Abb. 1 zu entnehmen<sup>14</sup>.

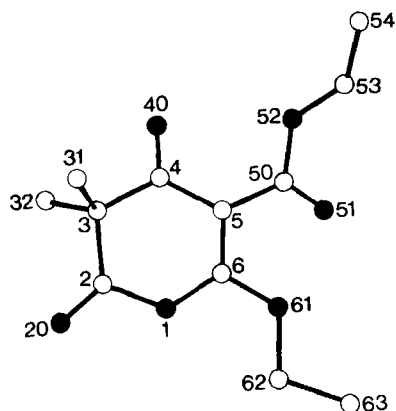


Abb. 1. Stereographische Projektion von **19a** mit der Benennung der Atome analog Tab. 2, 3 (Sauerstoffatome = volle Kreise)

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizmikroskop (Monoskop VS, Fa. Bock, Frankfurt/Main). – Die Elementaranalysen führte Frau R. Schmidt mit einem CHN-Mikroautomat der Firma Heraeus aus. – IR: IR-5 und Acculab 3 (Fa. Beckman). – <sup>1</sup>H-NMR: JNM-PX-60, C-60, JNM-PS-100 sowie JNM-GX-400-FT (TMS int.) (Fa. Jeol). – <sup>13</sup>C-NMR: JNM-PS-100 sowie JNM-GC-400-FT (25.15 bzw. 100.5 MHz, TMS int.) (Fa. Jeol); δ-Werte, positives Vorzeichen bedeutet Tieffeldverschiebung. – MS: Varian-MAT CH-48, Direkteinlaß, 70 eV.

A) 3,4-Dihydro-3,3-dimethyl-2,4-dioxo-2H-pyran **10** und Dioxo-oxaspiro[3.5]nonene **12**, **13**. – Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer Lösung von 15.0 mmol der 1,3-Dicarbonylverbindungen **9** in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropft man unter Rühren bei –78°C eine Lösung aus 9.15 ml (15.0 mmol) Methylolithium (1.6 N in Diethylether) in 10 ml THF und rührt noch 30 min bei –78°C. Zu den so erzeugten Lithiumenolaten **7a**, **b** tropft man eine Lösung aus 6.8 mmol Dialkylmalonyldichlorid **6a–d** und 3.03 g (15.0 mmol) Chlortrimethylsilan in 10 ml THF, erwärmt innerhalb 16 h auf 25°C, rührt 1.5 h bei ca. 65°C, kühlt auf 25°C ab und entfernt das Solvens im Rotationsverdampfer. Der ölige Rückstand wird mit 100 ml Chloroform/Diethylether (1:3) extrahiert, die erhaltene Lösung filtriert, eingengt und der Rückstand durch Kristallisation aus *n*-Hexan/Diethylether (1:2) gereinigt.

5-Benzoyl-3,3-dimethyl-6-phenyl-2H-pyran-2,4(3H)-dion (**10a**): Ausb. 1.30 g (62%), Schmp. 117°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780 cm<sup>-1</sup>, 1680, 1650 (C=O); 1610 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.65 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 7.61 (m, 10H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.26 (2 CH<sub>3</sub>); 52.20 (quart. C); 115.84

(=C); 127.71–136.33 (8 Signale, 2 Phenylringe); 162.91–193.50 (3 C=O, =C–O). – MS (70 eV): *m/z* = 320 [M<sup>+</sup>].

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (320.2) Ber. C 75.02 H 4.99 Gef. C 74.69 H 5.01

3,4-Dihydro-3,3-dimethyl-2,4-dioxo-6-phenyl-2H-pyran-5-carbonsäure-ethylester (**10b**): Ausb. 1.00 g (52%), Schmp. 130°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1810 cm<sup>-1</sup>, 1730, 1685 (C=O); 1635 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.10 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.62 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 4.27 (q, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.62 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.55, 23.17 (3 CH<sub>3</sub>); 51.87 (quart. C); 61.94 (OCH<sub>2</sub>); 111.93 (=C); 127.92–132.41 (4 Signale, Phenylring); 163.81–191.80 (3 C=O, =C–O). – MS (70 eV): *m/z* = 288 [M<sup>+</sup>].

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (288.1) Ber. C 66.69 H 5.55 Gef. C 66.46 H 5.71

8-Benzoyl-7-phenyl-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (**12a**): Ausb. 1.50 g (70%), Schmp. 158°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780 cm<sup>-1</sup>, 1685, 1660 (C=O); 1630 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.15–2.87 (m, 6H, 3 CH<sub>2</sub>); 7.26–7.86 (m, 10H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.30, 29.10 (3 CH<sub>2</sub>); 54.30 (quart. C); 116.40 (=C); 128.50–136.70 (8 Signale, 2 Phenylringe); 163.10–192.30 (3 C=O und =C–O). – MS (70 eV): *m/z* = 332 [M<sup>+</sup>].

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (332.2) Ber. C 75.92 H 4.81 Gef. C 75.60 H 4.90

5,9-Dioxo-7-phenyl-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-8-carbonsäure-ethylester (**12b**): Ausb. 0.81 g (40%), Schmp. 98°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780 cm<sup>-1</sup>, 1720, 1670 (C=O); 1630 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.09 (t, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.24 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.72 (t, 4H, CH<sub>2</sub>); 4.16 (q, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.52 (m, 5H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.59 (CH<sub>3</sub>); 15.13, 29.09 (3 CH<sub>2</sub>); 54.02 (quart. C); 61.94 (OCH<sub>2</sub>); 112.20 (=C); 127.95–132.35 (4 Signale, Phenylring); 164.14, 169.05, 189.22 (3 C=O, =C–O, zwei Signale fallen zufällig zusammen). – MS (70 eV): *m/z* = 300 [M<sup>+</sup>].

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (300.1) Ber. C 68.02 H 5.33 Gef. C 67.64 H 5.38

9-Benzoyl-8-phenyl-7-oxaspiro[4.5]dec-8-en-6,10-dion (**13a**): Ausb. 1.25 g (52%), Schmp. 130°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1785 cm<sup>-1</sup>, 1670, 1650 (C=O); 1630 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.79, 2.38 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 7.27–7.97 (m, 10H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.51, 36.49 (4 CH<sub>2</sub>); 62.12 (quart. C); 116.51 (=C); 128.28–136.32 (8 Signale, 2 Phenylringe); 162.74, 170.81, 192.60, 192.72 (3 C=O, =C–O). – MS (70 eV): *m/z* = 346 [M<sup>+</sup>].

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (346.2) Ber. C 76.32 H 5.19 Gef. C 75.81 H 5.34

B) Furo[3,2-*c*]pyran **14a**. – Arbeitsweise analog **10**, **12** und **13** mit 6.8 mmol 1,1-Cyclopropandicarbonyldichlorid.

7-Benzoyl-2,3-dihydro-6-phenyl-4H-furo[3,2-*c*]pyran-4-on (**14a**): Ausb. 1.20 g (57%), Schmp. 155°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1730 cm<sup>-1</sup>, 1665 (C=O); 1620 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.26 (t, 2H, CH<sub>2</sub>); 4.74 (t, 2H, CH<sub>2</sub>); 7.31–7.72 (m, 10H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.39 (CH<sub>2</sub>); 74.26 (OCH<sub>2</sub>); 100.80, 108.90 (=C); 128.03–136.07 (8 Signale, 2 Phenylringe); 159.56, 162.27, 169.04, 190.05 (2 C=O, 2 =C–O). – MS (70 eV): *m/z* = 318 [M<sup>+</sup>].

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (318.2) Ber. C 75.49 H 4.00 Gef. C 75.30 H 4.60

C) 3,4-Dihydro-2H,5H-pyrano[4,3-*b*]pyran-5-one **15**: Die Arbeitsvorschrift und die Experimentellen Daten sind in Lit.<sup>11</sup> ausführlich beschrieben.

D) 2H-Pyran-5-carbonsäure-ethylester **17**. – Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer Lösung von 4.80 g (30 mmol) Malonester in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei –78°C unter Rühren 18.45 ml (30 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 N in *n*-Hexan), rührt 1 h bei –78°C, gibt rasch 12.1 g (60 mmol) Chlortrimethylsilan zu,

rührt weitere 30 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und erwärmt anschließend auf  $0^{\circ}\text{C}$ . Zu dem so hergestellten (Ethoxycarbonyl)keten-ethyl(trimethylsilyl)acetal (**16**)<sup>15</sup> tropft man bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 30 mmol Dimethylmalonyldichlorid (**6a**) bzw. 1,1-Cyclobutan-dicarbonyldichlorid (**6c**) in 10 ml THF, rührt 3 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  und weitere 2 h bei ca.  $65^{\circ}\text{C}$ , kühlt auf  $25^{\circ}\text{C}$  ab, entfernt das Solvens i. Vak., destilliert den Rückstand im Zugelrohr und reinigt durch Kristallisation aus *n*-Hexan/Diethylether (1:3).

**3,6-Dihydro-4-hydroxy-3,3-dimethyl-2,6-dioxo-2H-pyran-5-carbonsäure-ethylester (17a)**: Ausb. 1.00 g (15%), Schmp.  $60^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1795\text{ cm}^{-1}$ , 1755, 1650 (C=O); 1600 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.40$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.71 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 4.71 (q, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 15.32 (s, 1H, OH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.89$ , 24.31 (3  $\text{CH}_3$ ); 44.86 (quart. C); 63.13 ( $\text{OCH}_2$ ); 91.80 (=C); 154.80, 168.81, 170.75 (3 C=O); 189.65 (=C–OH). – MS (70 eV):  $m/z = 228$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$  (228.1) Ber. C 52.66 H 5.29 Gef. C 52.91 H 5.49

**9-Hydroxy-5,7-dioxo-6-oxaspiro[3.5]non-8-en-8-carbonsäure-ethylester (17c)**: Die experimentellen Daten sind Lit.<sup>1)</sup> zu entnehmen.

E) **6-Ethoxy-4,8-dioxo-5-oxaspiro[2.5]oct-6-en-7-carbonsäure-ethylester (19b)**: Zu einer auf  $-20^{\circ}\text{C}$  (Eis/Methanol) gekühlten Lösung von 1.3 g (6.0 mmol) Tetraethoxyallen (**18**) (Zur Darstellung von **18** siehe Lit.<sup>3)</sup>) in 30 ml wasserfreiem Toluol tropft man unter Schutzgas und Rühren innerhalb 30 min eine Lösung von 1.0 g (6.0 mmol) 1,1-Cyclopropanedicarbonyldichlorid (**6b**) in 30 ml Toluol. Nach Entfernen des Kältebades läßt man noch 2 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  nachrühren, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert das gelbe Öl durch Zusatz von Diethylether/*n*-Hexan (1:1). Ausb. 0.65 g (43%), Schmp.  $56^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1760\text{ cm}^{-1}$ , 1690 (C=O); 1650 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$ , 1.46 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.74–2.30 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 4.27, 4.52 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.89$ , 14.38 ( $\text{CH}_3$ ); 28.76 ( $\text{CH}_2$ ); 30.43 (quart. C); 61.00, 67.16 ( $\text{OCH}_2$ ); 95.10 (=C); 162.36, 165.41, 166.81, 183.95 (3 C=O, =C–O). – MS (70 eV):  $m/z = 254$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (254.3) Ber. C 56.69 H 5.55 Gef. C 56.46 H 5.52

F) **6-Ethoxy-2,3-dihydro-4-oxo-4H-furo[3,2-c]pyran-7-carbonsäure-ethylester (20)** und **6-Ethoxy-2,3-dihydro-4-oxo-4H-furo[2,3-b]pyran-5-carbonsäure-ethylester (21)**: 400 mg (1.6 mmol) **19b** werden mit 100 mg (0.75 mmol) wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in einem kleinen Kolben vermischt und 1 h in Substanz auf  $130$ – $140^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Das verbleibende Rohprodukt wird einer Kugelrohrdestillation unterworfen. Das erhaltene Öl wird durch Kristallisation aus Diethylether gereinigt. Ausb. 180 mg (44%) (Isomergemisch: Mengenverhältnis 1:2). – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1750\text{ cm}^{-1}$ , 1695 (C=O); 1655, 1565 (C=C). – MS (70 eV):  $m/z = 254$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$  (254.3) Ber. C 56.69 H 5.55 Gef. C 56.46 H 5.52

**Isomer 20/21**<sup>11)</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$ , 1.47 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.01 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.28, 4.55 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.82 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.95$ , 14.18 ( $\text{CH}_3$ ); 24.80 ( $\text{CH}_2$ ); 60.49, 66.67, 75.00 ( $\text{OCH}_2$ ); 86.30, 89.19 (=C); 155.93, 161.62, 166.43, 173.90 (2 C=O, 2 =C–O).

**Isomer 20/21**<sup>11)</sup>:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.34$ , 1.42 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.96 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.31, 4.48 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 4.86 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.13$ , 14.43 ( $\text{CH}_3$ ); 22.63 ( $\text{CH}_2$ ); 60.21, 65.53, 76.08 ( $\text{OCH}_2$ ); 89.19, 92.40 (=C); 158.54, 159.26, 163.16, 179.63 (2 C=O, 2 =C–O).

G) **Pyrane 24** bzw. **Spiro-Verbindungen 25–27**. – **Allgemeine Arbeitsweise**: Zu einer Lösung von 15.0 mmol der korrespondierenden

Silylenolether (Arbeitsvorschrift vgl. Lit.<sup>13)</sup>) in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropft man bei  $25^{\circ}\text{C}$  die Lösung von 9.15 ml (15.0 mmol) Methyllithium (1.6 N in Diethylether) in 10 ml THF, rührt noch weitere 10 min bei  $25^{\circ}\text{C}$  und kühlt auf  $-78^{\circ}\text{C}$  ab. Zu den so erzeugten „directed enolates“ **22** tropft man unter Rühren eine Lösung von 6.8 mmol Dimethylmalonyldichlorid (**6a**) bzw. der cyclischen 1,1-Dicarbonyldichloride **6b–d** und 3.03 g (15.0 mmol) Chlorotrimethylsilan<sup>16)</sup> in 10 ml THF. Man erwärmt innerhalb 16 h auf  $25^{\circ}\text{C}$ , rührt 1.5 h bei  $65^{\circ}\text{C}$ , kühlt auf  $25^{\circ}\text{C}$  ab, entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, extrahiert den öligen Rückstand mit 100 ml Chloroform/Diethylether (1:3), filtriert, entfernt das Solvens i. Vak. und reinigt in allen Fällen den Rückstand durch Kugelrohrdestillation. Feststoffe werden außerdem aus Diethylether/*n*-Hexan (2:1) umkristallisiert.

**3,3-Dimethyl-6-pentyl-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24a)**: Ausb. 0.80 g (57%), Sdp.  $90^{\circ}\text{C}/0.04$  Torr. – IR (100%):  $\tilde{\nu} = 1785\text{ cm}^{-1}$ , 1680 (C=O); 1640 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.96$  (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.40 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 1.43 (s, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 2.41 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.48 (s, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.59$  ( $\text{CH}_3$ ); 21.99 ( $\text{CH}_2$ ); 23.32 ( $\text{CH}_3$ ); 25.23, 30.79, 33.52 ( $\text{CH}_2$ ); 51.63 (quart. C); 103.53 (=C); 170.36, 172.39, 195.11 (2 C=O und =C–O). – MS (70 eV):  $m/z = 210$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (210.1) Ber. C 68.59 H 8.56 Gef. C 67.88 H 8.28

**6-(3-Butenyl)-3,3-dimethyl-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24b)**: Ausb. 0.76 g (57%), Sdp.  $95^{\circ}\text{C}/0.06$  Torr. – IR (100%):  $\tilde{\nu} = 1780\text{ cm}^{-1}$ , 1675 (C=O); 1635 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.48$  (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ); 2.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.52 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.09 (m, 2H, CH); 5.86 (m, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.85$  (2  $\text{CH}_3$ ); 29.18, 32.45 ( $\text{CH}_2$ ); 51.28 (quart. C); 103.59, 115.81, 135.28 (=C); 168.97, 171.74, 190.28 (2 C=O, =C–O). – MS (70 eV):  $m/z = 194$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (194.1) Ber. C 68.06 H 7.21 Gef. C 67.58 H 7.55

**3,3-Dimethyl-6-(2-methyl-1-propenyl)-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24c)**: Ausb. 0.72 g (55%), Schmp.  $46^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1780\text{ cm}^{-1}$  (C=O); 1670, 1635 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.46$  (s, 6H, 2  $\text{CH}_3$ ); 1.98, 2.20 (br. s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 5.40 (s, 1H, CH); 5.74 (br. s, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.35$ , 23.72, 28.66 (4  $\text{CH}_3$ ); 51.78 (quart. C); 103.95, 117.03, 151.94 (=C); 163.65, 172.54, 195.53 (2 C=O, =C–O). – MS (70 eV):  $m/z = 194$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (194.1) Ber. C 68.06 H 7.21 Gef. C 67.65 H 7.25

**6-Cyclohexyl-3,3-dimethyl-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24d)**: Ausb. 0.87 g (59%), Schmp.  $40^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1785\text{ cm}^{-1}$ , 1685 (C=O); 1635 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.49, 1.93 (m, 11H, 5  $\text{CH}_2$  und 1 CH); 5.46 (s, 1H, =CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.38$ , 25.36, 29.30 (5  $\text{CH}_2$ , 2  $\text{CH}_3$ , teilweise überlagert); 41.95 (CH); 51.81 (quart. C); 101.59 (=C); 172.54, 173.93, 195.63 (2 C=O, =C–O). – MS (70 eV):  $m/z = 222$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (222.1) Ber. C 70.29 H 8.10 Gef. C 69.95 H 8.26

**6-(1-Cyclohexen-1-yl)-3,3-dimethyl-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24e)**: Ausb. 0.80 g (54%), Schmp.  $53^{\circ}\text{C}$ . – IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 1795\text{ cm}^{-1}$ , 1685 (C=O); 1630, 1610 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.42$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.74, 2.26 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 5.56 (s, 1H, CH); 6.98 (m, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 21.23$ , 21.90, 23.66, 26.11 (4  $\text{CH}_2$ , 2  $\text{CH}_3$ , teilweise überlagert); 51.78 (quart. C); 99.74, 127.89, 137.29, 163.14, 172.30, 196.05 (2 C=O, 3 =C und =C–O). – MS (70 eV):  $m/z = 220$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (220.1) Ber. C 70.93 H 7.26 Gef. C 70.66 H 7.29

**3,3-Dimethyl-6-[2-(2,6,6-trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)ethenyl]-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24f)**: Ausb. 0.8 g (41%), Schmp.  $120^{\circ}\text{C}$ . –

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1795  $\text{cm}^{-1}$ , 1680 (C=O); 1640, 1620, 1600 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.10 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.55 (br. s, 10H, 2  $\text{CH}_3$ , 2  $\text{CH}_2$ ); 1.60 (br. s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ); 2.11 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.60 (s, 1 H, CH); 5.98, 7.30 (d, 1 H, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 18.83, 21.84, 28.84 ( $\text{CH}_3$ ); 23.87, 33.64, 39.70 (5  $\text{CH}_3$ ); 51.80 (quart. C); 103.26, 122.27, 136.50, 139.35 (5 =C, zwei Signale fallen zufällig zusammen); 162.62, 172.25, 195.42 (2 C=O, =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 288 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (288.3) Ber. C 75.00 H 8.32 Gef. C 74.83 H 8.14

**3,3-Dimethyl-6-[2-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)ethenyl]-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24g)**: Ausb. 0.75 g (38%), Sdp. 115°C/0.01 Torr. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1795  $\text{cm}^{-1}$ , 1680 (C=O); 1640 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.84, 0.93, 1.50 (s, 3H, 4  $\text{CH}_3$ ); 1.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.06 (br. 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.15 (br. s, 4H,  $\text{CH}_3$ , CH); 5.50 (br. s, 1H, CH); 5.56 (s, 1H, CH); 5.90 (d, 1H, CH); 6.67 (dd, 1H, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.96–31.03 (5  $\text{CH}_3$ , 2  $\text{CH}_2$ ); 32.85, 52.05 (quart. C); 54.91 (CH); 103.26, 122.31, 122.76, 131.74, 145.33 (=C); 161.58, 171.89, 195.53 (2 C=O, =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 288 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (288.3) Ber. C 75.00 H 8.32 Gef. C 74.93 H 8.33

**6-Benzyl-3,3-dimethyl-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24h)**: Ausb. 0.70 g (43%), Schmp. 143°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1785  $\text{cm}^{-1}$ , 1680 (C=O); 1640 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.50 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.69 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.53 (s, 1H, CH); 7.30 (s, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.34 (2  $\text{CH}_3$ ); 39.93 ( $\text{CH}_2$ ); 51.81 (quart. C); 104.48 (=C); 127.55–133.44 (4 Signale, Phenylring); 169.23, 172.24, 195.26 (2 C=O, =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 230 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (230.1) Ber. C 73.06 H 6.08 Gef. C 72.78 H 6.24

**3,3-Dimethyl-6-(4-methylphenyl)-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24i)**: Ausb. 0.68 g (43%), Schmp. 120°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1790  $\text{cm}^{-1}$ , 1685 (C=O); 1625 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.56 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 2.43 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 6.22 (s, 1H, CH); 7.27, 7.73 (d, 2H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.58, 23.75 (3  $\text{CH}_3$ ); 51.98 (quart. C); 100.39 (=C); 126.52 bis 143.46 (4 Signale, Phenylring); 164.02, 172.44, 195.54 (2 C=O, =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 230 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (230.2) Ber. C 73.04 H 6.08 Gef. C 72.92 H 6.10

**6-(4-Methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24j)**: Ausb. 0.40 g (24%), Schmp. 115°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1785  $\text{cm}^{-1}$ , 1670 (C=O); 1625 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.58 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.91 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 6.20 (s, 1H, CH); 7.03, 7.86 (d, 2H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.52, 55.27 (3  $\text{CH}_3$ ); 51.53 (quart. C); 99.13 (=C); 114.26 bis 162.92 (4 Signale, Phenylring); 163.42, 172.21, 195.09 (2 C=O, =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 246 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (246.2) Ber. C 68.29 H 5.69 Gef. C 68.19 H 5.79

**3,3-Dimethyl-6-(2-phenylethenyl)-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24k)**: Ausb. 0.65 g (40%), Schmp. 85°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1770  $\text{cm}^{-1}$ , 1655 (C=O); 1620 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.53 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 5.70 (s, 1H, CH); 6.56, 7.20 (d, 1H, CH); 7.46 (m, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 27.75 (2  $\text{CH}_3$ ); 52.17 (quart. C); 104.45, 118.42 (=C); 127.94–134.49 (4 Signale, Phenylring); 139.32 (=C); 161.90, 172.10, 195.32 (2 C=O, =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 242 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (242.3) Ber. C 74.38 H 5.78 Gef. C 74.44 H 5.84

**6-(2-Furyl)-3,3-dimethyl-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24l)**: Ausb. 1.00 g (44%), Schmp. 95°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1785  $\text{cm}^{-1}$ , 1675 (C=O); 1640 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.54 (s,

6H,  $\text{CH}_3$ ); 6.12 (s, 1H, CH); 6.62, 7.12, 7.62 (m, 1H, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.18 (2  $\text{CH}_3$ ); 52.50 (quart. C); 98.70, 112.90, 115.66 (=C); 144.94, 147.00, 154.95, 171.83, 194.59 (2 C=O, 3 =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 206 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (206.1) Ber. C 64.10 H 4.85 Gef. C 64.53 H 5.21

**3,3-Dimethyl-6-(1-methyl-2-pyrrolyl)-2H-pyran-2,4(3H)-dion (24m)**: Ausb. 1.10 g (37%), Schmp. 115°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1785  $\text{cm}^{-1}$ , 1655 (C=O); 1610 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.53 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 3.92 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ); 5.88 (s, 1H, CH); 6.18 (m, 1H, CH); 6.82 (d, 2H, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 23.75 (2  $\text{CH}_3$ ); 37.70 ( $\text{NCH}_3$ ); 51.59 (quart. C); 98.13, 109.65, 117.30, 122.88, 131.37 (3 =C, 2 =C-N); 158.01, 172.12, 194.35 (2 C=O, =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 219 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (219.1) Ber. C 65.78 H 5.93 N 6.39  
Gef. C 65.50 H 6.10 N 6.50

**7-Pentyl-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (26a)**: Ausb. 0.80 g (53%), Sdp. 95°C/0.05 Torr. — IR (100%):  $\tilde{\nu}$  = 1780  $\text{cm}^{-1}$ , 1675 (C=O); 1640 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.92 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.38 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 2.38 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 5.48 (s, 1H, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.65 ( $\text{CH}_3$ ); 15.10, 22.05, 25.33, 28.93, 30.82, 33.61 (7  $\text{CH}_2$ ); 54.02 (quart. C); 103.77 (=C); 170.66, 171.12, 192.65 (2 C=O, =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 222 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (222.1) Ber. C 70.29 H 8.10 Gef. C 69.75 H 8.00

**7-(3-Butenyl)-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (26b)**: Die experimentellen Daten sind Lit.<sup>1)</sup> zu entnehmen.

**7-(2-Methyl-1-propenyl)-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (26c)**: Ausb. 0.65 g (45%), Schmp. 33°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1765  $\text{cm}^{-1}$ , 1660 (C=O); 1625, 1580 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.98, 2.16 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.20 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.54 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 5.43 (s, 1H, CH); 5.74 (s, 1H, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.08, 20.98 ( $\text{CH}_2$ ); 28.24, 29.08 ( $\text{CH}_3$ ); 54.00 (quart. C); 104.00, 117.03, 151.05 (=C); 163.25, 170.80, 192.58 (2 C=O, =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 206 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (206.1) Ber. C 69.93 H 6.79 Gef. C 69.36 H 6.70

**7-Cyclohexyl-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (26d)**: Die experimentellen Daten sind Lit.<sup>1)</sup> zu entnehmen.

**7-(1-Cyclohexen-1-yl)-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (26e)**: Ausb. 0.80 g (51%), Schmp. 69°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1790  $\text{cm}^{-1}$ , 1680 (C=O); 1635, 1605 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.68 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2.26 (t, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 2.50 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 5.56 (s, 1H, CH); 6.98 (m, 1H, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.04, 21.04, 21.69, 23.59, 25.85, 28.99 (7  $\text{CH}_2$ ); 53.93 (quart. C); 99.74, 127.84, 136.72 (=C); 163.43, 170.66, 193.18 (2 C=O, =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 232 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (232.1) Ber. C 72.43 H 6.89 Gef. C 71.98 H 6.91

**7-[2-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-yl)ethenyl]-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (26f)**: Ausb. 1.05 g (51%), Sdp. 105°C/0.01 Torr. — IR (100%):  $\tilde{\nu}$  = 1785  $\text{cm}^{-1}$ , 1680 (C=O); 1640 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.08 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.53 (br. s, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.78 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.08 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.28 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.65 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 5.58 (s, 1H, CH); 5.94, 7.20 (d, 1H, CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.38, 18.83, 21.83, 33.63, 34.22 (6  $\text{CH}_2$ ); 28.86, 29.55 (3  $\text{CH}_3$ ); 39.69, 54.36 (quart. C); 103.59, 122.49, 136.30, 136.60, 139.31 (=C); 162.54, 171.20, 193.02 (2 C=O, =C-O). — MS (70 eV):  $m/z$  = 300 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (300.4) Ber. C 76.02 H 8.04 Gef. C 76.31 H 8.41

**7-[2-(2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)ethenyl]-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (26g)**: Ausb. 0.96 g (47%), Sdp. 118°C/0.01

Torr. – IR (100%):  $\tilde{\nu}$  = 1795  $\text{cm}^{-1}$ , 1675 (C=O); 1640 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.87, 0.95 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.26 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.58 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.05–2.38 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , CH); 2.44 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.61 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 5.50 (s, 1H, CH); 5.58 (s, 1H, CH); 5.89 (d, 1H, CH); 6.63 (dd, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.22, 22.75, 27.82, 29.41 (6  $\text{CH}_2$ ); 26.63, 30.90 (3  $\text{CH}_3$ ); 32.70, 54.23 (quart. C); 103.45, 122.38, 122.62, 131.72, 144.91 (=C); 161.71, 171.00, 192.96 (2 C=O, =C–O). – MS (70 eV):  $m/z$  = 300 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_3$  (300.4) Ber. C 76.02 H 8.04 Gef. C 75.81 H 8.10

**7-Benzyl-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (26h)**: Ausb. 0.80 g (49%), Schmp. 85°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1785  $\text{cm}^{-1}$ , 1680 (C=O); 1645 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.20, 2.50 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 3.66 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.53 (s, 1H, CH); 7.33 (s, 5H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.19, 29.12, 40.04 (4  $\text{CH}_2$ ); 54.14 (quart. C); 104.77 (=C); 127.55–133.50 (4 Signale, Phenylring); 169.51, 170.96, 192.69 (2 C=O, =C–O). – MS (70 eV):  $m/z$  = 242 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (242.1) Ber. C 74.40 H 5.78 Gef. C 73.97 H 6.00

**7-(4-Methylphenyl)-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (26i)**: Ausb. 0.50 g (30%), Schmp. 130°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1770  $\text{cm}^{-1}$ , 1660 (C=O); 1630 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.23 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.42 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.68 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 6.23 (s, 1H, CH); 7.30, 7.75 (d, 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.28 ( $\text{CH}_3$ ); 21.53, 29.36 (3  $\text{CH}_2$ ); 54.23 (quart. C); 100.52 (=C); 126.44–143.40 (4 Signale, Phenylring); 164.14, 170.95, 192.89 (2 C=O, =C–O). – MS (70 eV):  $m/z$  = 242 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (242.3) Ber. C 74.30 H 5.78 Gef. C 74.00 H 5.75

**7-(2-Phenylethenyl)-6-oxaspiro[3.5]non-7-en-5,9-dion (26k)**: Ausb. 0.40 g (23%), Sdp. 120°C/0.01 Torr. – IR (100%):  $\tilde{\nu}$  = 1780  $\text{cm}^{-1}$ , 1675 (C=O); 1640 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.66 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 5.73 (s, 1H, CH); 6.55, 7.55 (d, 1H, CH); 7.43 (m, 5H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 15.28 ( $\text{CH}_2$ ); 30.78 (2  $\text{CH}_2$ ); 54.47 (quart. C); 104.71, 118.54, 139.09 (=C); 127.91–134.55 (4 Signale, Phenylring); 162.18, 170.83, 192.77 (2 C=O, =C–O). – MS (70 eV):  $m/z$  = 254 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (254.2) Ber. C 75.62 H 5.53 Gef. C 75.01 H 5.24

**8-Cyclohexyl-7-oxaspiro[4.5]dec-8-en-6,10-dion (27d)**: Ausb. 0.85 g (51%), Schmp. 47°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1770  $\text{cm}^{-1}$ , 1675 (C=O); 1640 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.36 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 1.73 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 1.85 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 1.96 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.17 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 2.30 (m, 1H, CH); 5.59 (s, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.57, 26.57, 29.57, 36.88 (6  $\text{CH}_2$ ); 42.13 (CH); 62.12 (quart. C); 102.53 (=C); 172.96, 174.17, 195.26 (2 C=O, =C–O). – MS (70 eV):  $m/z$  = 248 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (248.1) Ber. C 72.60 H 8.06 Gef. C 72.78 H 8.39

**8-(1-Methyl-2-pyrrolyl)-7-oxaspiro[4.5]dec-8-en-6,10-dion (27m)**: Ausb. 0.85 g (51%), Schmp. 92°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1780  $\text{cm}^{-1}$ , 1645 (C=O); 1600, 1580 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.94, 2.24 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 3.90 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ ); 5.96 (s, 1H, CH); 6.22 (m, 1H, CH); 6.90 (m, 2H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 26.77, 37.07 (4  $\text{CH}_2$ ); 37.64 ( $\text{NCH}_3$ ); 61.63 (quart. C); 98.87, 109.58, 117.08, 123.03, 131.17 (=C); 158.14, 172.32, 194.04 (2 C=O, =C–O). – MS (70 eV):  $m/z$  = 245 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (245.2) Ber. C 68.58 H 6.11 N 5.71

Gef. C 68.49 H 6.38 N 5.68

H) **Furo[3,2-c]pyrane 28**: Ansätze, Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung analog **24–27**.

**6-Cyclohexyl-2,3-dihydro-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (28d)**: Ausb. 0.65 g (44%), Schmp. 78°C; IR (KBr): 1725  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1635,

1580 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.35 (m, 5H,  $\text{CH}_2$ ); 1.74, 1.84, 1.95 (m, 5H,  $\text{CH}_2$ ); 2.41 (m, 1H, CH); 3.03 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.70 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 5.91 (s, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.60, 25.69, 30.40 (6  $\text{CH}_2$ , zwei Signale fallen zufällig zusammen); 42.48 (CH); 73.87 ( $\text{OCH}_2$ ); 92.93, 99.61 (=C); 162.36, 172.15, 172.82 (C=O, 2 =C–O). – MS (70 eV):  $m/z$  = 220 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (220.2) Ber. C 70.91 H 7.27 Gef. C 70.17 H 7.76

**2,3-Dihydro-6-[2-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)ethenyl]-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (28g)**: Ausb. 0.55 g (28%), Schmp. 117°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1630, 1570 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.85, 0.92 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.20, 1.52 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ); 1.57 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 2.03 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.26 (d, 1H, CH); 3.06 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 4.70 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 5.47 (m, 1H, CH); 5.94 (s, 1H, CH); 5.95 (d, 1H, CH); 6.60 (dd, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.84–32.67 (3  $\text{CH}_3$ , 3  $\text{CH}_2$ , 1 quart. C); 54.67 (CH); 73.90 ( $\text{OCH}_2$ ); 94.80, 100.74, 122.27, 122.64, 132.28, 141.31 (=C); 161.23, 161.65, 171.94 (C=O, 2 =C–O). – MS (70 eV):  $m/z$  = 286 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3$  (286.3) Ber. C 75.52 H 7.73 Gef. C 75.03 H 7.54

**2,3-Dihydro-6-(4-methylphenyl)-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (28i)**: Ausb. 0.40 g (26%), Schmp. 110°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1620, 1560 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 3.09, 4.74 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 6.51 (s, 1H, CH); 7.25, 7.72 (d, 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 21.36 ( $\text{CH}_3$ ); 25.86 ( $\text{CH}_2$ ); 73.97 ( $\text{OCH}_2$ ); 92.16, 100.49 (=C); 125.71–141.51 (4 Signale, Phenylring); 161.50, 163.12, 172.09 (C=O, 2 =C–O). – MS (70 eV):  $m/z$  = 228 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (228.2) Ber. C 73.72 H 5.22 Gef. C 73.32 H 5.41

**2,3-Dihydro-6-(4-methoxyphenyl)-4H-furo[3,2-c]pyran-4-on (28j)**: Ausb. 0.50 g (30%), Schmp. 150°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1705  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1625, 1560 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 3.10 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ); 3.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 4.75 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 6.46 (s, 1H, CH); 6.96, 7.78 (d, 2H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.54 ( $\text{CH}_2$ ); 55.38 ( $\text{OCH}_3$ ); 73.96 ( $\text{OCH}_2$ ); 91.29, 101.85 (=C); 114.21–161.54 (4 Signale, Phenylring); 161.85, 163.00, 172.24 (C=O, 2 =C–O). – Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

I) **Pyrano[4,3-b]pyrane 29** – *Allgemeine Arbeitsweise*: 1.0 mmol der Spiro-pyran-2,4-dione **26** werden mit 0.10 g wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in einem kleinen Kolben vermischt und 1 h bei 130–140°C im Kugelrohr erhitzt. Anschließend destilliert man im Kugelrohr bei 150–160°C/0.06 Torr. Das erhaltene Öl wird durch Kristallisation aus *n*-Hexan/Diethylether (2:1) gereinigt.

**3,4-Dihydro-7-pentyl-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-5-on (29a)**: Ausb. 0.16 g (80%), Sdp. 105°C/0.06 Torr. – IR (100%):  $\tilde{\nu}$  = 1705 (C=O); 1655, 1590 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.90 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.40–2.02 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 2.44 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 4.19 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ); 5.72 (s, 1H, CH). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.61 ( $\text{CH}_3$ ); 18.23, 20.96, 22.11, 26.24, 30.85, 33.27 (6  $\text{CH}_2$ ); 67.10 ( $\text{OCH}_2$ ); 98.19, 99.31 (=C); 163.25, 164.68 (C=O, 2 =C–O, zwei Signale fallen zufällig zusammen). – MS (70 eV):  $m/z$  = 222 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$  (222.1) Ber. C 70.29 H 8.10 Gef. C 69.85 H 7.98

**7-(3-Butenyl)-3,4-dihydro-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-5-on (29b)**: Die experimentellen Daten sind Lit.<sup>1)</sup> zu entnehmen.

**3,4-Dihydro-7-(2-methyl-1-propenyl)-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-5-on (29c)**: Ausb. 0.10 g (68%), Schmp. 36°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1715  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); 1645 (C=C). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.91, 2.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); 1.97 (quint., 2H,  $\text{CH}_2$ ); 2.46 (t, 2H,

CH<sub>2</sub>); 4.19 (s, 2H, OCH<sub>3</sub>); 5.72 (s, 1H, CH); 5.75 (br. s, 1H, CH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.53, 21.11 (CH<sub>3</sub>); 20.58, 27.85 (CH<sub>2</sub>); 67.17 (OCH<sub>2</sub>); 98.64, 100.46, 117.22, 144.92 (=C); 158.14, 164.14, 164.81 (C=O, 2 =C–O). – MS (70 eV): *m/z* = 206 [M<sup>+</sup>].

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (206.1) Ber. C 69.93 H 6.79 Gef. C 69.33 H 6.72

Tab. 1. Kristallographische Daten von **19a**

Summenformel C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>, Molmasse 256.26. – *a* = 1061.6(2), *b* = 1312.2(3), *c* = 995.8(2) pm, α = 93.00(1)°, β = 95.83(1)°, γ = 105.00(1)°, *V* = 1328.4(4) · 10<sup>-6</sup> pm<sup>3</sup>, *Z* = 4, *d*(ber.) = 1.281 g · cm<sup>-3</sup>. – Kristallsystem: triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ . Diffraktometer: Syntex P3. – Strahlung: Mo-K $\alpha$ , Monochromator: Graphit. – Meßmethode:  $\omega$ -Scan, Meßbereich [°]: 1.75–27.5°. – Ausschnitt reziprokes Gitter: *h* =  $\bar{13}$ –13, *k* =  $\bar{16}$ –17, *l* = 0–12. – Anzahl unabhängiger Reflexe: 5098, Anzahl Reflexe mit *F* > 3σ(*F*): 4705. – Linearer Absorptionskoeffizient: 0.10 mm<sup>-1</sup>. Absorptionskorrektur:  $\psi$ -Scan. – Verhältnis von Parametern/*F*<sub>0</sub>: 0.069. – *R* = 0.058, *R*<sub>w</sub> = 0.064.

Tab. 2. Ortsparameter [ $\times 10^4$ ] und isotrope Temperaturkoeffizienten *U*<sub>eq</sub> [pm<sup>2</sup> · 10<sup>-1</sup>] von **19a** (*U*<sub>eq</sub> = 1/3  $\sum_i U_{ij} a_i^* a_j^* \alpha_i \alpha_j$ )

Molekül 1				
	x	y	z	<i>U</i> <sub>eq</sub>
O(1)	2896(1)	3278(1)	13559(2)	56(1)
C(2)	3084(2)	2470(2)	14367(3)	55(1)
C(3)	4444(2)	2302(2)	14551(3)	56(1)
C(4)	5542(2)	3300(2)	14435(2)	53(1)
C(5)	5199(2)	4096(2)	13627(2)	50(1)
C(6)	3926(2)	4048(2)	13256(2)	51(1)
O(20)	2121(2)	1944(1)	14744(2)	70(1)
C(31)	4484(3)	1525(2)	13334(3)	78(1)
C(32)	4659(3)	1829(2)	15899(3)	79(1)
O(40)	6650(2)	3373(2)	14966(2)	75(1)
C(50)	6229(2)	5026(2)	13311(2)	53(1)
O(51)	6233(2)	5934(1)	13523(2)	66(1)
O(52)	7164(2)	4726(1)	12687(2)	76(1)
C(53)	8310(3)	5562(3)	12452(4)	87(1)
C(54)	9235(3)	5824(3)	13660(4)	116(2)
O(61)	3563(2)	4758(1)	12541(2)	63(1)
C(62)	2178(2)	4710(2)	12213(3)	74(1)
C(63)	2113(3)	5651(3)	11488(4)	90(1)

Molekül 2				
	x	y	z	<i>U</i> <sub>eq</sub>
O(1)	-741(2)	390(1)	2766(2)	59(1)
C(2)	-1757(2)	857(2)	2377(3)	58(1)
C(3)	-1430(2)	1816(2)	1589(3)	57(1)
C(4)	-270(2)	1877(2)	768(3)	54(1)
C(5)	636(2)	1261(2)	1164(2)	47(1)
C(6)	336(2)	552(2)	2100(2)	49(1)
O(20)	-2762(2)	500(2)	2815(2)	84(1)
C(31)	-984(3)	2768(2)	2676(4)	89(1)
C(32)	-2651(3)	1854(3)	680(4)	88(1)
O(40)	-128(2)	2467(2)	-148(2)	80(1)
C(50)	1790(2)	1281(2)	430(2)	51(1)
O(51)	2070(2)	516(1)	-15(2)	76(1)
O(52)	2520(2)	2270(1)	343(2)	67(1)
C(53)	3541(3)	2372(2)	-557(3)	82(1)
C(54)	4448(3)	3430(3)	-258(3)	93(1)
O(61)	1103(2)	-50(1)	2475(2)	63(1)
C(62)	739(3)	-841(2)	3444(3)	85(1)
C(63)	1773(3)	-1394(3)	3589(4)	95(1)

7-Cyclohexyl-3,4-dioxo-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-5-on (**29d**): Die experimentellen Daten sind Lit.<sup>1)</sup> zu entnehmen.

7-(1-Cyclohexen-1-yl)-3,4-dihydro-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-5-on (**29e**): Ausb. 0.11 g (75%), Schmp. 57°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1705 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1645, 1620, 1575 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,

CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.69, 2.23 (m, 12H, CH<sub>2</sub>); 4.13 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>); 5.59 (s, 1H, CH); 6.65 (br. s, 1H, CH). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.47, 21.08, 21.53, 21.99, 23.69, 25.42 (CH<sub>2</sub>); 67.19 (OCH<sub>2</sub>); 96.19, 99.22, 127.98, 131.35 (=C); 158.53, 164.08, 164.81 (C=O, 2 =C–O). – MS (70 eV): *m/z* = 232 [M<sup>+</sup>].

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (232.1) Ber. C 72.43 H 6.89 Gef. C 72.89 H 6.92

3,4-Dihydro-7-(4-methylphenyl)-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-5-on (**29i**): Ausb. 0.50 g (30%), Schmp. 120°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1695 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1610, 1575 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.01 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.38 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 2.50 (t, 2H, CH<sub>2</sub>); 4.23 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>); 6.33 (s, 1H, CH); 7.23, 7.67 (d, 2H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.59 (CH<sub>3</sub>); 21.11, 21.35 (CH<sub>2</sub>); 67.37 (OCH<sub>2</sub>); 97.15, 99.51 (=C); 125.28–140.87 (4 Signale, Phenylring); 158.28, 164.24, 165.00 (C=O, 2 =C–O). – MS (70 eV): *m/z* = 242 [M<sup>+</sup>].

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (242.2) Ber. C 74.30 H 5.80 Gef. C 73.92 H 6.02

3,4-Dihydro-7-(4-methoxyphenyl)-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-5-on (**29j**): Ausb. 0.48 g (27%), Schmp. 137°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1695 cm<sup>-1</sup> (C=O); 1605, 1575 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.02 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.50 (t, 2H, CH<sub>2</sub>); 3.84 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 4.23 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>); 6.26 (s, 1H, CH); 6.93, 7.73 (d, 2H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR (100.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.57, 21.14 (CH<sub>2</sub>); 55.37 (OCH<sub>3</sub>); 67.39 (OCH<sub>2</sub>); 96.32, 98.93 (=C); 114.15–158.17 (4 Signale, Phenylring); 161.45, 164.35, 165.19 (C=O, 2 =C–O). – MS (70 eV): *m/z* = 258 [M<sup>+</sup>].

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (258.3) Ber. C 69.76 H 5.42 Gef. C 70.49 H 5.75

Tab. 3. Aus Molekül 1 und 2 gemittelte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] des Zentralgerüsts von **19a**

O(1)–C(2)	140.5(2)	C(2)–O(1)–C(6)	121.0(2)
O(1)–C(6)	135.5(2)	O(1)–C(2)–O(20)	115.4(2)
C(2)–C(3)	150.6(3)	C(2)–C(3)–C(4)	114.0(2)
C(2)–C(20)	118.5(2)	C(4)–C(3)–C(31)	105.7(2)
C(3)–C(4)	153.2(3)	C(4)–C(3)–C(32)	111.1(2)
C(3)–C(31)	155.2(3)	C(3)–C(4)–C(5)	117.2(2)
C(3)–C(32)	152.2(3)	C(5)–C(4)–O(40)	123.4(2)
C(4)–C(5)	144.7(3)	C(4)–C(5)–C(50)	120.8(2)
C(4)–C(40)	122.0(2)	C(1)–C(6)–C(5)	125.0(2)
C(5)–C(6)	135.2(2)	C(5)–C(6)–O(61)	122.3(2)
C(5)–C(50)	148.4(2)	O(1)–C(2)–C(3)	117.4(2)
C(6)–C(61)	131.3(2)	C(3)–C(2)–O(20)	126.8(2)
		C(2)–C(3)–C(31)	105.1(2)
		C(2)–C(3)–C(32)	109.2(2)
		C(31)–C(3)–C(32)	111.6(2)
		C(3)–C(4)–O(40)	119.3(2)
		C(4)–C(5)–C(6)	119.6(2)
		C(6)–C(5)–C(50)	119.1(2)
		O(1)–C(6)–C(61)	112.9(2)

3,4-Dihydro-7-(1-methyl-2-pyrrolyl)-2H,5H-pyrano[4,3-b]pyran-5-on (**29m**): Die experimentellen Daten sind Lit.<sup>1)</sup> zu entnehmen.

Kristallstrukturanalyse von **19a**<sup>14)</sup>: Von einem farblosen, transparenten Kristall (0.4 × 0.4 × 1.8 mm) wurden die Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen und die Intensitäten von 5098 Reflexen bestimmt. Die Auswertung erfolgte auf einer Eclipse-S/250-Rechenanlage mit dem Programmsystem SHELXTL<sup>17)</sup>. Die Struktur wurde mit Hilfe Direkter Methoden gelöst. **19a** kristallisiert mit zwei unabhängigen, jedoch geometrisch identischen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Verfeinerung der Parameter wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führte bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen *R*-Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 1, Atomparameter in



Tab. 2 und Bindungslängen/-winkel in Tab. 3 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt das Molekül **19a** mit der Benennung der Atome.

## CAS-Registry-Nummern

**6a**: 5659-93-8 / **6b**: 34782-60-0 / **6c**: 51816-01-4 / **6d**: 53179-95-6 / **9a**: 120-46-7 / **9b**: 94-02-0 / **10a**: 125281-52-9 / **10b**: 125281-53-0 / **12a**: 119612-75-8 / **12b**: 119612-76-9 / **13a**: 125281-54-1 / **14a**: 125281-55-2 / **16**: 17906-37-5 / **17a**: 125281-56-3 / **18**: 85152-89-2 / **19a** / 125281-93-8 / **19b**: 125281-57-4 / **20**: 125281-58-5 / **21**: 125281-59-6 / **23a**: 110-43-0 / **23b**: 109-49-9 / **23c**: 141-79-7 / **23d**: 823-76-7 / **23e**: 932-66-1 / **23f**: 14901-07-6 / **23g**: 6901-97-9 / **23h**: 103-79-7 / **23i**: 122-00-9 / **23j**: 100-06-1 / **23k**: 877-94-1 / **23l**: 1192-62-7 / **23m**: 125281-94-9 / **24a**: 125281-60-9 / **24b**: 125281-61-0 / **24c**: 125281-62-1 / **24d**: 125281-63-2 / **24e**: 125281-64-3 / **24f**: 125281-65-4 / **24g**: 125281-66-5 / **24h**: 125281-67-6 / **24i**: 125281-68-7 / **24j**: 125281-69-8 / **24k**: 125281-70-1 / **24l**: 125281-71-2 / **24m**: 125281-72-3 / **26a**: 125281-73-4 / **26c**: 125281-75-6 / **26e**: 125281-76-7 / **26f**: 125281-77-8 / **26g**: 125281-78-9 / **26h**: 125281-79-0 / **26i**: 125281-80-3 / **26j**: 125281-74-5 / **26k**: 125281-81-4 / **27d**: 125281-82-5 / **27m**: 125281-83-6 / **28a**: 125281-84-7 / **28g**: 125281-85-8 / **28i**: 125281-86-9 / **28j**: 125281-87-0 / **29a**: 125281-88-1 / **29c**: 125281-89-2 / **29e**: 125281-90-5 / **29i**: 125281-91-6 / **29j**: 125281-92-7 /  $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$ : 105-53-3

- <sup>1)</sup> I. Mitteilung: R. W. Saalfrank, M. Hanek, *Tetrahedron* **44** (1988) 4787.  
<sup>2)</sup> E. J. Corey, *Pure Appl. Chem.* **14** (1967) 19; D. Seebach, *Angew. Chem.* **91** (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 239; T. A. Hase, *Unpoled Synthons, A Survey of Sources and Uses in Synthesis*, Wiley, New York 1987.  
<sup>3)</sup> R. W. Saalfrank, W. Rost, *Angew. Chem.* **97** (1985) 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 855; R. W. Saalfrank, F. Schütz, U. Moenius, *Synthesis* **1985**, 1062; R. W. Saalfrank, F. Schütz, H.-U. Hummel, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 97; R. W. Saalfrank, K. Hilbig, F. Schütz, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1291; R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **100** (1988) 878; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 851.

- <sup>4)</sup> F. Effenberger, Th. Ziegler, K.-H. Schönwälder, Th. Kesmarszky, B. Bauer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3394.  
<sup>5)</sup> F. Effenberger, K.-H. Schönwälder, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3270.  
<sup>6)</sup> K.-H. Boltze, K. Heidenbluth, *Chem. Ber.* **91** (1958) 2849.  
<sup>7)</sup> E. Suzuki, S. Inoue, *Synthesis*, **1975**, 259.  
<sup>8)</sup> J. D. Hepworth in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Eds.), Bd. 3, Part 2B, S. 789, Pergamon Press, Oxford 1984.  
<sup>9)</sup> W. B. Mors, M. T. Magalhaes, O. R. Gottlieb, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **20** (1962) 132; M. S. R. Nair, S. T. Carey, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1655; T. Hirata, S. Sakano, T. Suga, *Experientia* **37** (1981) 1252; A. Ichiara, K. Murakami, S. Sakamura, *Tetrahedron* **43** (1987) 5245.  
<sup>10)</sup> Vgl. J.-M. Wulff, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 605; L. Fitjer, H.-J. Scheuermann, U. Klages, D. Wehle, D. S. Stephenson, G. Binsch, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1144; L. Litjer, D. Wehle, E. Egert, G. M. Sheldrick, *ibid.* **117** (1984) 203; L. Fitjer, D. Wehle, *Angew. Chem.* **99** (1987) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 130.  
<sup>11)</sup> Vgl. F. Effenberger, T. Ziegler, K.-H. Schönwälder, *Chem. Ber.* **118** (1985) 741. Die spektroskopische Zuordnung der Isomere **20/21** ist nicht eindeutig gesichert.  
<sup>12)</sup> Trägt der Rest  $\text{R}^1$  in **22**  $\alpha$ -Protonen, vermeidet man die Entstehung von Isomerengemischen, indem man **22** aus **23** über den korrespondierenden Silylenolether bei  $-78^\circ\text{C}$  erzeugt. Vgl. dazu Lit.<sup>13)</sup>  
<sup>13)</sup> H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olstead, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 2324; H. O. House, R. A. Auerbach, M. Gall, M. P. Peet, *ibid.* **38** (1973) 514; J. K. Rasmussen, *Synthesis* **1977**, 91.  
<sup>14)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54215, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
<sup>15)</sup> U. Schmidt, M. Schwochau, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4491; C. Ainsworth, F. Chen, Y.-N. Kuo, *J. Organomet. Chem.* **46** (1972) 59.  
<sup>16)</sup> Über den Einfluß von Chlortrimethylsilan, -stannan vgl. M. Reitz, *Diazoalkane*, S. 262, Thieme, Stuttgart 1977; T. Mukaiyama, N. Iwasawa, T. Yura, R. S. J. Clark, *Tetrahedron* **43** (1987) 5003.  
<sup>17)</sup> G. M. Sheldrick, SHELXTL, Universität Göttingen, unveröffentlichte Ergebnisse.

[385/89]