

INTRAMOLEKULARE [2+2]-CYCLOADDITIONEN VON γ -OXOKETENEN¹⁾

Joachim Hegmann und Manfred Christl*

Institut für Organische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Karl Peters, Eva-Maria Peters und Hans Georg von Schnering

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart

BR Deutschland

Summary: The γ -oxoketenes, which are accessible from methyl 1,3,4-oxadiazin-6-one-2-carboxylate **1** and cycloalkenes, are shown to undergo an intramolecular [2+2] cycloaddition either on heating or on photolysis to give different stereoisomers of β -lactones of the 3-oxo-2-oxabicyclo[2.2.0]hexane-type.

Bereits 1908 beobachtete Staudinger den ersten Fall der Bildung eines β -Lactons aus einem Keten und einer Carbonylverbindung²⁾. Über erste intramolekulare [2+2]-Cycloadditionen dieses Typs berichteten kürzlich Brady und Giang³⁾, die von *o*-Acylphenoxyessigsäuren abgeleitete δ -Oxoketene freisetzten und Benzofurane isolierten, welche durch Eliminierung von Kohlendioxid aus den intermediären β -Lactonen hervorgehen. Wie wir ab 1981 fanden, entstehen γ -Oxoketene aus 1,3,4-Oxadiazin-6-onen und Olefinen⁴⁾. Die aus dem 5-Phenylloxadiazinoncarbonsäure-ester **1** resultierenden γ -Oxoketene bezeichnen wir als haltbar^{4d,e)}. Es stellte sich jetzt heraus, daß diese Verbindungen **3** beim Rückflußkochen in Tetrachlormethan (durch basisches Al_2O_3 , Akt.-Stufe I, filtriert) in einer intramolekularen [2+2]-Cycloaddition in die β -Lactone **4a-f** umgewandelt werden. Schema 1 und Tabelle 1 informieren über Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Schmelzpunkte.

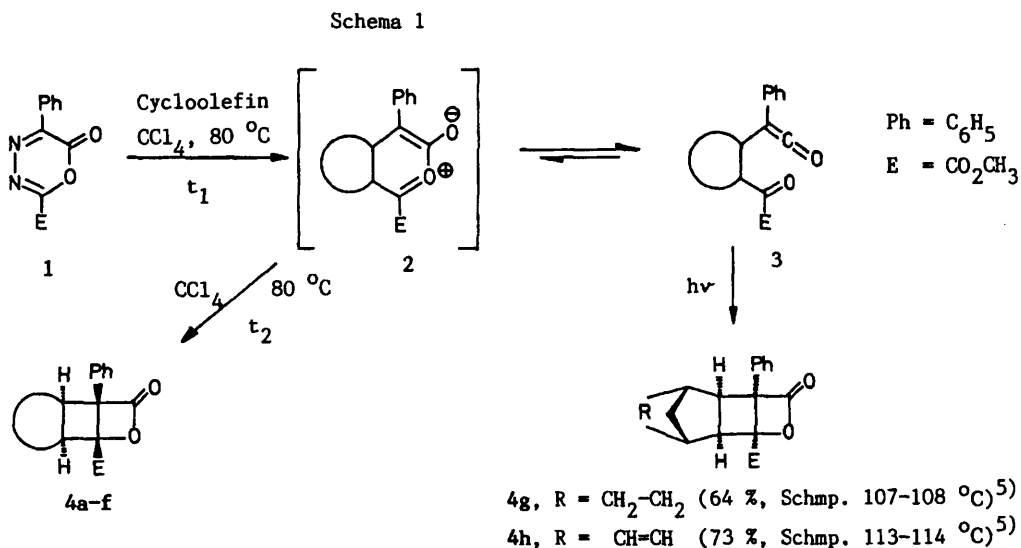
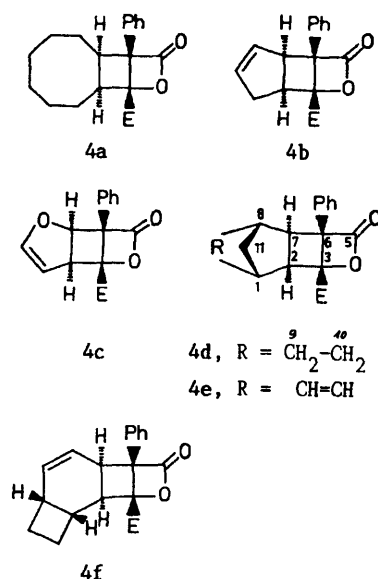


Tabelle 1. Reaktionszeiten der Umsetzungen des Oxadiazinons **1** mit Cycloolefinen sowie Ausbeuten und Schmelzpunkte der β -Lactone **4a-f** (vgl. Schema 1)

Cycloolefin	t_1 (h)	t_2 (h)	β -Lacton ⁵⁾	Ausb.(%)	Schmp.(°C)
Cycloocten	6	120	4a	61	86- 87
Cyclopentadien	0.7	168	4b	34	01
Furan		336	4c	18	108-109
Norbornen ^{a)}	2	432	4d^{b)}	21	89- 90
Norbornadien ^{a)}	2	408	4e^{b)}	24	128-129
Bicyclo[4.2.0]- octa-2,4-dien ^{c)}	5	120	4f	60	112-113

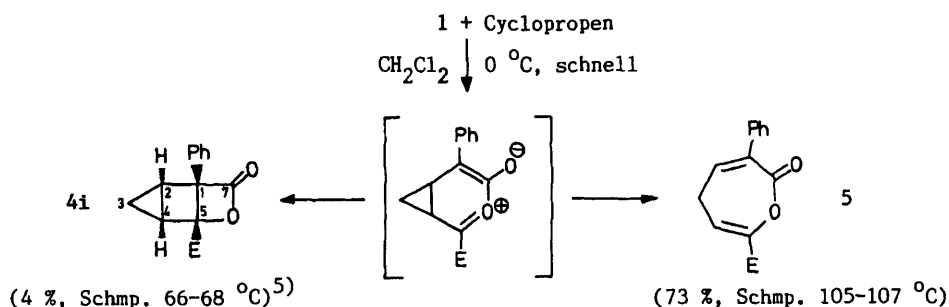
a) Das γ -Oxoketen wurde in Form von Kristallen isoliert, Schmp. 103-105 °C (**3d**), 85-87 °C (**3e**). b) Neben dem β -Lacton wurde ein Ringerweiterungsprodukt isoliert, vgl. nachfolgende Arbeit. c) Gemisch mit 1,3,5-Cyclooctatrien.



Der Fortgang aller Reaktionen wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie überwacht. Bei den Umsetzungen von **1** mit Cycloolefinen zeigte sich, daß gleichzeitig mit der Abnahme der Intensität der Banden von **1** jeweils die der γ -Oxoketene **3** und die der β -Lactone **4a-f** auftauchten. Nach vollständigem Verbrauch von **1**, was bei 80 °C mit Ausnahme der Reaktion von Furan höchstens einige Stunden dauerte, lag ein Gemisch aus **3** und **4a-f** vor (Verhältnis im Falle von Norbornen 10:1), und es bedurfte dann einer Reihe von Tagen (siehe Tabelle 1), bis jeweils alles **3** in **4a-f** übergegangen war. Cyclopentadien, Norbornen und Norbornadien addierten **1** schon bei 20 °C, und wir beobachteten auch hier unmittelbar die Bildung kleiner Mengen an **4b,d** bzw. **e** neben **3b,d** bzw. **e**.

Weil also die ersten Portionen von **4a-f** schneller entstehen als sich die γ -Oxoketene **3** in **4a-f** umwandeln, muß es einen Weg zu **4a-f** geben, der nicht über **3** führt. In Übereinstimmung mit unserer früheren Hypothese^{4c-e)} nehmen wir an, daß nach der Diels-Alder-Reaktion von **1** und der Eliminierung von Stickstoff aus dem Primäraddukt das Dihydropyryliumolat **2** vorliegt. Dieses schnürt entweder die Vierringe zu **4a-f** ab (Nebenreaktion) oder öffnet den Heterocyclus zu **3** (Hauptreaktion). Der letztere Schritt sollte mit sehr langsamer Rückreaktion reversibel sein, was den Übergang von **3** in **4a-f** erklärte; die einstufige Umwandlung **3** \rightarrow **4a-f** ist aber nicht ausgeschlossen.

Die Schlüsselstellung von **2** stützt eine Umsetzung, bei der ein γ -Oxoketen nicht nachgewiesen und trotzdem ein β -Lacton isoliert wurde. Dies ist die Addition von **1** an Cyclopropen, die **4i** neben dem schon früher isolierten siebengliedrigen α,β -ungesättigten Enollacton **5^{4e)}** lieferte. Zur Deutung der Bildung von **5** ist das γ -Oxoketen nicht erforderlich, wenn auch nicht ausgeschlossen^{4b,c,e)}.



Neben der Thermolyse haben wir zwei andere Möglichkeiten gefunden, γ -Oxoketene in β -Lactone überzuführen. So ergab die Behandlung von **3b** mit Bortrifluorid-Ether (CH_2Cl_2 , 20 °C, 30 min) auch **4b** (30%) und die Photolyse von **3d,e** (Hanovia 450 W, C_6H_6 , Pyrex) die Stereoisomeren **4g,h** von **4d,e**. Im Gegensatz zu **4d,e** zerfallen **4g,h** schon bei 20 °C langsam (3 d) unter Rückbildung von **3d,e**.

Die Frage nach der Anellierungsrichtung der 3-Oxo-2-oxabicyclo[2.2.0]hexan-Systeme an die unsymmetrischen Ringe bei **4b,c** und **f** betrifft die Orientierung bei der Addition der Dienophile an **1**. Im Falle von Cyclopentadien ist diese bekannt^{4e)}, und bei Furan sowie Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien erscheint die angegebene plausibel. Die stereochemische Zuordnung der β -Lactone **4** beruht auf der Kristallstrukturanalyse von **4g** (Abbildung 1). Damit ist auch die Konfiguration von **4d** bekannt und jene der anderen β -Lactone wahrscheinlich.

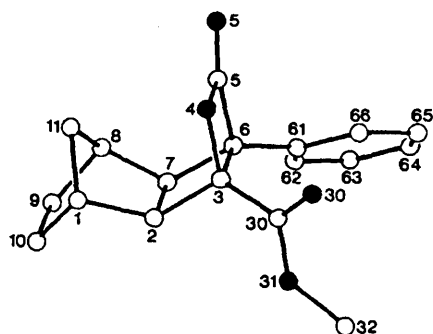


Abbildung 1. Struktur von **4g** ohne Wasserstoff und mit der kristallographischen Benennung der Atome. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch: $P2_12_12_1$, $a = 1159.5(4)$, $b = 1514.1(5)$, $c = 855.2(3)$ pm; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.319 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 1730 hkl mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.042^6)$.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung.

Tabelle 2. IR- (KBr , cm^{-1}) und NMR-Daten (CDCl_3 , δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz) der β -Lactone **4d**, **4g** und **4i**.

4d: IR: 1830, 1742. - $^1\text{H-NMR}$: 1.12-1.25 (m; 9- H_{endo} , 10- H_{endo}), 1.18 und 1.77 (jeweils br.d, $J_{11,11}=11.1$; 11- H_2), 1.48-1.66 (m; 9- H_{exo} , 10- H_{exo}), 2.17 und 2.70 (jeweils br.s; 1-H, 8-H). 2.84 und 2.94 (jeweils br.d, $J_{2,7}=5.2$; 2-H, 7-H), 3.91 (s; OCH_3), 7.17 (o-H), 7.28-7.42 (m-H, p-H). - $^{13}\text{C-NMR}$: 27.59 und 27.86 (jeweils t; C-9, C-10), 33.60 (t; C-11), 36.47 und 36.87

(jeweils d; C-1, C-8), 47.79 und 51.82 (jeweils d; C-2, C-7), 52.61 (q; OCH₃), 72.50 (s; C-6), 81.71 (s; C-3), 126.35 (o-C), 127.77 (p-C), 128.63 (m-C), 130.35 (ipso-C), 166.16 (s; C-5), 169.95 (s; CO₂CH₃).

4g: IR: 1825, 1742. - ¹H-NMR: 1.08 und 1.22 (jeweils m; 9-H_{endo}, 10-H_{endo}), 1.30 (d, J_{11,11}=12.2; 11-H_{anti}), 1.50-1.70 (m; 9-H_{exo}, 10-H_{exo}), 2.45 (br.d; 11-H_{syn}), 2.59 (br.s; 1-H, 8-H), 2.75 und 3.30 (jeweils d, J_{2,7}=8.8 Hz; 2-H, 7-H), 3.66 (s; OCH₃), 7.36 (m; C₆H₅). - ¹³C-NMR: 28.96 und 29.71 (jeweils t; C-9, C-10), 34.75 (t; C-11), 36.00 und 37.54 (jeweils d; C-1, C-8), 43.55 und 48.06 (jeweils d; C-2, C-7), 52.67 (q; OCH₃), 73.37 (s; C-6), 82.44 (s; C-3), 125.68 (o-C), 128.42 (p-C), 128.84 (m-C), 133.05 (ipso-C), 166.86 (s; C-5), 169.29 (s; CO₂CH₃).

4i: IR: 1820, 1742. - ¹H-NMR: 1.51 (dt, J_{3,3}=6.2, J_{2,3exo}=J_{3exo,4}=1.5; 3-H_{exo}), 1.69 (≈q, J_{2,3endo}=J_{3endo,4}=5.8; 3-H_{endo}), 2.66 und 2.68 (m, J_{2,4}=3.8; 2-H, 4-H), 3.71 (s; OCH₃), 7.26-7.44 (m; C₆H₅). - ¹³C-NMR: 18.63 und 23.29 (jeweils d; C-2, C-4), 18.77 (t; C-3), 52.68 (q; OCH₃), 76.81 (s; C-1), 83.32 (s; C-5), 127.63 und 128.93 (o-C, m-C), 129.07 (p-C), 129.59 (ipso-C), 165.14 (s; C-7), 169.65 (s; CO₂CH₃).

Fußnoten und Literatur

- 1) Cycloadditionen von 1,3,4-Oxadiazin-6-onen (4,5-Diaza- α -pyronen), 6. Mitteilung. - 5. Mitteilung^{4e}).
- 2) D. Borrmann in Houben-Weyl-Müller (Hrsg.): Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 7/4, Thieme, Stuttgart 1968, S. 53. W.T. Brady in S. Patai (Hrsg.): The chemistry of ketenes, allenes, and related compounds, Wiley, Chichester 1980, S. 279.
- 3) W.T. Brady, Y.F. Giang, J. Org. Chem. **51** (1986) 2145.
- 4) a) M. Christl, U. Lanzendörfer, S. Freund, Angew. Chem. **93** (1981) 686; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20** (1981) 674. b) M. Christl, U. Lanzendörfer, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, Tetrahedron Lett. **24** (1983) 353. c) M. Christl, U. Lanzendörfer, J. Hegmann, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, Chem. Ber. **118** (1985) 2940. d) M. Christl, U. Lanzendörfer, M.M. Grötsch, J. Hegmann, Angew. Chem. **97** (1985) 888; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24** (1985) 886. e) M. Christl, Gazz. Chim. Ital. **116** (1986) 1.
- 5) Alle β -Lactone wurden mit Hilfe der Chromatographie (SiO₂, Petroleumbenzin/Ethylacetat) in reiner Form isoliert. Die Strukturen stützen sich auf Elementaranalysen, Massen-, IR- und NMR-Spektren. Ausgewählte Daten enthält Tabelle 2.
- 6) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52554, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

(Received in Germany 24 September 1987)