

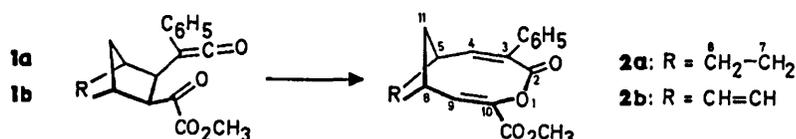
ÜBERBRÜCKTE NEUNGLIEDRIGE α,β -UNGESÄTTIGTE ENOLLACTONE - SYNTHESE AUS
5-PHENYL-1,3,4-OXADIAZIN-6-ON-2-CARBONSÄURE-METHYLESTER UND KONFIGURATIONSANALYSE¹⁾

Manfred Christl*, Joachim Hegmann und Horst Reuchlein
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 formed from oxadiazinone **3a** and strained cyclopentene derivatives, are shown to undergo a pericyclic ring enlargement to give the title compounds **2a**, **2b**, and **5**. In the case of **5**, two configurations, one having a cis and the other a trans lactone functionality, are in equilibrium.

Ungesättigte Sieben- und Achtring-Kohlenwasserstoffe lassen sich durch Ringerweiterung von Cyclopropan- bzw. Cyclobutan-Derivaten im Rahmen von Cope-Umlagerungen und electrocyclischen Reaktionen gewinnen²⁾. Wegen der nur kleinen Spannungsenergie des Cyclopentans eignen sich diese Verfahren im allgemeinen zum Aufbau von Neunringen nicht.

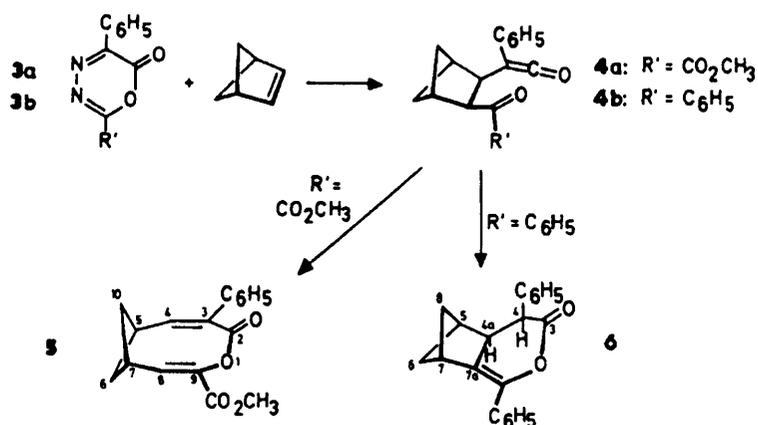
Wie wir kürzlich zeigen konnten, erbringen die Additionen von 1,3,4-Oxadiazin-6-onen an Cyclopropan und Cyclobutan sieben- bzw. achthgliedrige α,β -ungesättigte Enollactone, wobei ausgehend von neuartigen Zwischenstufen ein pericyclischer Prozeß die Ringerweiterung bewirkt^{3a-c)}. Beim Einsatz von Cyclopenten, Norbornen und Norbornadien beobachteten wir aber keine Neunring-Produkte; die Fünfringe blieben intakt^{3b,c)}. Wir haben jetzt gefunden, daß die aus einigen Cyclopenten-Derivaten und dem Oxadiazinon **3a** erhältlichen γ -Oxoketene durch Thermolyse in die Titelverbindungen übergehen.



Die voranstehende Arbeit behandelt die Bildung von β -Lactonen aus γ -Oxoketenen. Im Falle von **1a**, das aus **3a** und Norbornen bereitet wird^{3c,d)}, entstand das β -Lacton neben dem neungliedrigen Enollacton **2a** (CCl_4 , 80 °C, 18 d, 19 % Ausbeute, Fp. 94-97 °C)⁴⁾. Das von Norbornadien abgeleitete γ -Oxoketen **1b**^{3c)} lieferte analog **2b** (CCl_4 , 80 °C, 17 d, 27 %, Fp. 108-110 °C)⁴⁾. Der Übergang **1a** \rightarrow **2a** ist eine Retro-Claisen-Umlagerung und verläuft nicht über die 4,5-Dihydropyrylium-2-olat-Zwischenstufe^{3c,d)}, die der electrocyclischen Ringerweiterung unterliegen könnte. Entscheidendes Indiz ist der Befund, daß bei 20 °C aus dem Primäraddukt^{3c,d)} von Norbornen an **3a** neben **1a**^{3c,d)} etwas β -Lacton, aber kein **2a** hervorgeht. Dabei tritt das 4,5-Di-

hydropyrylium-2-olat als kurzlebige Vorstufe von **1a** und dem β -Lacton auf (siehe voranstehende Arbeit). Würde sich also **2a** aus **1a** über diese Zwischenstufe bilden, müßte es auch unmittelbar beim Zerfall des Primäraddukts von **3a** an Norbornen entstehen, und das ist nicht der Fall.

Die Umsetzung von Bicyclo[2.1.1]hexen mit **3a** (CCl_4 , 80°C , 35 h) lieferte neben wenig β -Lacton über das beobachtete β -Oxoketen **4a** das neungliedrige Enollacton **5** (34 %, Fp. $76\text{--}77^\circ\text{C}$)⁴). Im Gegensatz dazu ergab Diphenyloxadiazin **3b** (CCl_4 , 80°C , 114 h) über **4b** wie erwartet^{3b}) das sechsgliedrige Enollacton **6** (45 %, Fp. $206\text{--}208^\circ\text{C}$)⁴).



Die NMR-Spektren von **2** und **5** zeigten durch die Breite einiger Banden einen dynamischen Prozeß an, den wir bei **5** genauer untersuchten. Bei -60°C enthält das ^1H -NMR-Spektrum zwei Sätze von Signalen mit dem Intensitätsverhältnis 2:1. Dabei handelt es sich um die Diastereomeren **5a** und **5b** mit trans- bzw. cis-konfigurierter Lactonfunktion. Wegen der Größe der Kopplungskonstanten $J_{4,5}$ und $J_{7,8}$ ordnen wir der Hauptkomponente (9.7, 8.8 Hz) die trans-Geometrie **5a** und der Nebenkompente (4.0, 4.1 Hz) die cis-Geometrie **5b** zu, und zwar aufgrund der aus Molekülmodellen abgeleiteten Interplanarwinkel von ca. 0 bzw. 70° .

Daß die Konfiguration mit ebener α,β -ungesättigter Enollacton-Einheit keine Rolle spielt, geht aus den ^{13}C -NMR-Spektren bei tiefer Temperatur hervor (Abbildung 1). In jenem bei -90°C erkennt man als Signale von C-5, C-6, C-7 und C-10 zweimal vier Banden, d. h. in beiden Diastereomeren sind C-6 und C-10 diastereotop. Bei ca. -55°C koaleszieren die Banden von C-6 und C-10 der Hauptkomponente (**5a**), was die Drehung der trans-Lactonfunktion um ca. 180° anzeigt. Im Übergangszustand müßte O-1 ins Ringinnere weisen. Eine solche Koaleszenz der Signale von C-6 und C-10 der Nebenkompente findet nicht statt. Vielmehr setzt ab -40°C die Verbreiterung aller Banden von **5b,b'** und auch der von **5a,a'** ein, und bei $+60^\circ\text{C}$ resultieren drei scharfe Linien. Somit kann die cis-Form **5b** nicht direkt zu **5b'** invertieren, sondern nur unter Einschaltung der trans-Form **5a,a'**. Wie die Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 2) lehrt, kristallisiert aus Isopropylalkohol die cis-Form **5b,b'**.

Von Dipolmomentmessungen weiß man, daß in gesättigten ω -Lactonen ab dem Neunring die trans-Konfiguration überwiegt⁵). Durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektren vermittelt die vorliegende Studie vom α,β -ungesättigten neungliedrigen Enollacton **5** ein erheblich genaueres Bild.

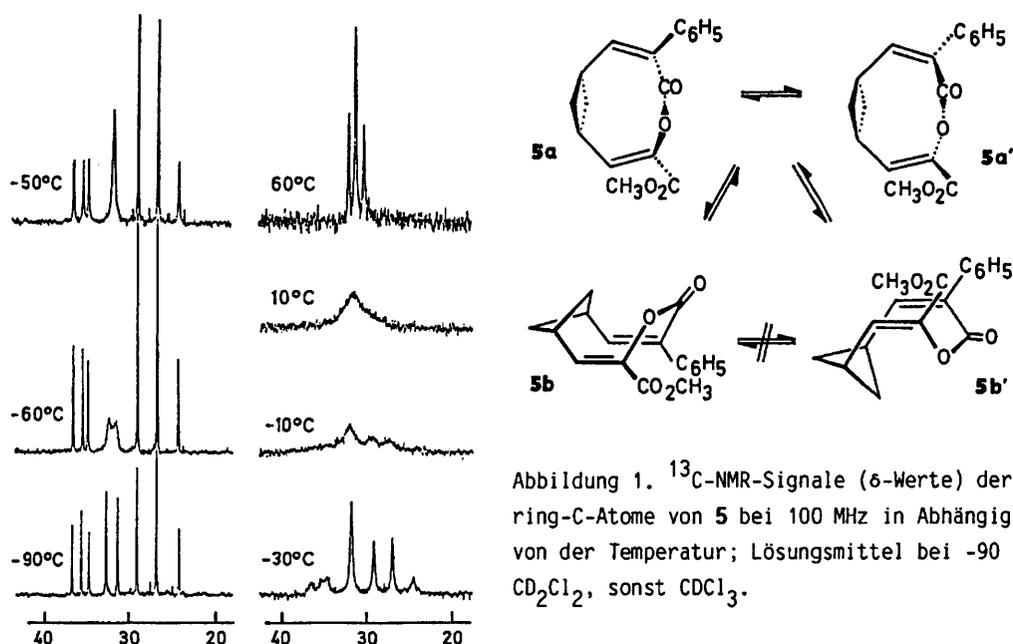


Abbildung 1. ^{13}C -NMR-Signale (δ -Werte) der Vier-ring-C-Atome von **5** bei 100 MHz in Abhängigkeit von der Temperatur; Lösungsmittel bei -90°C CD_2Cl_2 , sonst CDCl_3 .

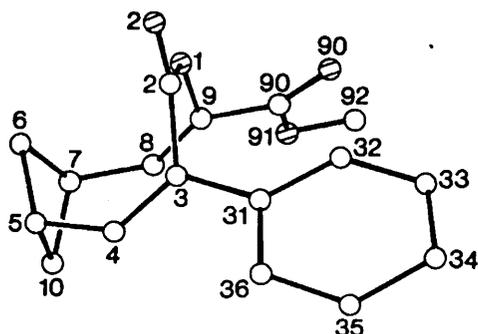


Abbildung 2. Struktur von **5b'** ohne Wasserstoff und mit der kristallographischen Benennung der Atome. Die Verbindung kristallisiert triklin: $P\bar{1}$, $a = 909.4(2)$, $b = 956.0(2)$, $c = 903.9(2)$ pm, $\alpha = 74.87(2)^\circ$, $\beta = 108.42(2)^\circ$, $\gamma = 105.50(2)^\circ$; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.339 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 2918 hkl mit $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.046$.⁶⁾

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

Tabelle 1. IR- (KBr , cm^{-1}) und NMR-Daten (CDCl_3 , δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz) der Verbindungen **2b**, **5** und **6**.

2b: IR: 1730, 1718 (C=O), 1658 (C=C). - ^1H -NMR (45 $^\circ\text{C}$): 2.08 (dt, $J_{11,11}=14.7$, $J_{5,11\text{syn}}=J_{8,11\text{syn}}=2.0$; 11-H_{syn}), 2.50 (dt, $J_{5,11\text{anti}}=J_{8,11\text{anti}}=10.2$; 11-H_{anti}), 3.50 und 3.78 (jeweils ddq; 5-H, 8-H), 3.73 (s; OCH₃), 5.59 und 5.83 (jeweils dt, $J_{6,7}=5.5$, $J_{5,6}=J_{5,7}=J_{6,8}=J_{7,8}=2.2$; 6-H, 7-H), 6.63 (d; $J=8.3$) und 6.91 (d; $J=8.1$) (4-H, 9-H), 7.25-7.48 (m; C₆H₅). - ^{13}C -NMR: 33.79 (t; C-11), 43.41 und 46.48 (jeweils d; C-5, C-8), 52.16 (q; OCH₃), 126.38 (d; o-C); 128.23 (d;

p-C), 128.62 (d; m-C), 129.45 (d; C-6 oder C-7), 133.05 und 133.38 (jeweils d; C-7 oder C-6 und C-9), 135.13 und 135.69 (jeweils s; C-3 und ipso-C), 137.04 (d; C-4), 142.39 (s; C-10), 162.21 (s; CO₂CH₃), 166.69 (C-2).

5: IR: 1747, 1723 (C=O), 1652 (C=C). - ¹H-NMR (60 °C): 2.48 (br. pseudod; 6,10-H_{syn}), 2.77 (pseudo dt, Dublettlinienabstand 13.3. $J_{5,6\text{anti}}=J_{6\text{anti},7}=9.6$; 6,10-H_{anti}), 3.05 (tdtd, J_4 oder $J_8=7.4$, $J_{6\text{syn}}=3.8$; $J_{5,7}=1.0$) und 3.27 (tdtd, J_8 oder $J_4=8.0$, $J_{6\text{syn}}=4.3$) (5-H, 7-H), 3.72 (s; OCH₃), 6.57 (d) und 6.89 (d) (4-H, 8-H), 7.27 (p-H), 7.32 (m-H), 7.48 (o-H). - ¹³C-NMR (60 °C): 30.20 und 32.14 (jeweils d; C-5, C-7), 31.26 (t; C-6,10), 52.13 (q; OCH₃), 126.35 (d; o-C), 128.14 (d; p-C), 128.59 (d; m-C), 133.52 (s; C-3), 135.42 (d) und 138.36 (d) (C-4, C-8), 135.63 (s; ipso-C), 141.42 (s; C-9), 162.54 (s; CO₂CH₃), 168.49 (s; C-2).

6: IR (KBr): 1746 (C=O). - ¹H-NMR: 0.07 (dd, $J_{6\text{syn},8\text{syn}}=10.6$, $J_{8,8}=7.3$; 8-H_{syn}), 1.37 (dq, $J_{4a,8\text{anti}}=J_{5,8\text{anti}}=J_{7,8\text{anti}}=2.5$; 8-H_{anti}), 1.41 (dd, $J_{6,6}=6.7$; 6-H_{syn}), 1.95 (dt, $J_{5,6\text{anti}}=J_{6\text{anti},7}=2.8$; 6-H_{anti}), 2.66 (dtd, $J_{5,7}=6.4$; $J_{4a,5}=1.1$; 5-H), 3.28 (dt; 7-H), 3.32 (br.d; $J_{4,4a}=7.1$; 4a-H), 4.44 (d; 4-H); C₆H₅: 7.04 (2 H), 7.17-7.26 (3 H), 7.29-7.47 (3 H), 7.64 (2 H). - ¹³C-NMR: 38.86 und 41.59 (jeweils t; C-6, C-8), 40.03, 42.48, 44.39 und 48.74 (jeweils d; C-4, C-4a, C-5, C-7), 122.74 (s; C-7a), 140.90 (s; C-1), 169.87 (s; C-3); C₆H₅: 126.29, 128.37, 128.53, 128.76 (hohe Intensität; 2o-C, 2m-C, 1p-C), 127.50 (niedrige Intensität; 1p-C), 133.10, 134.10 (2 ipso-C).

Fußnoten und Literatur

- 1) Cycloadditionen von 1,3,4-Oxadiazin-6-onen (4,5-Diaza- α -pyronen), 7. Mitteilung. - 6. Mitteilung voranstehend.
- 2) T.L. Gilchrist, R.C. Storr, Organic reactions and orbital symmetry, Second Edition, Cambridge University Press, Cambridge 1979.
- 3) a) M. Christl, U. Lanzendörfer, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, Tetrahedron Lett. **24** (1983) 353. b) M. Christl, U. Lanzendörfer, J. Hegmann, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, Chem. Ber. **118** (1985) 2940. c) M. Christl, Gazz. Chim. Ital. **116** (1986) 1. d) M. Christl, U. Lanzendörfer, M.M. Grötsch, J. Hegmann, Angew. Chem. **97** (1985) 888; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **24** (1985) 886.
- 4) Die Verbindungen **2a**, **2b** und **5** wurden durch Chromatographie (SiO₂, Petroleumbenzin/Essigester 4:1) isoliert und wie **6** aus Methanol oder Isopropylalkohol kristallisiert. **2a**, **2b**, **5** und **6** ergaben korrekte Elementaranalysen; ihre Massen-, IR- und NMR-Spektren stehen mit den angegebenen Strukturen im Einklang. Einige Daten enthält Tabelle 1.
- 5) R. Huisgen, H. Ott, Tetrahedron **6** (1959) 253.
- 6) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52 576, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

(Received in Germany 24 September 1987)