

Cycloadditionen von 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-onen (4,5-Diaza- α -pyronen), 11^[1] **δ -Chlor- δ -lactone aus γ -Oxoketenen**Joachim Hegmann^a, Elke Ditterich^a, Gerhard Hüttner^a, Manfred Christl^{a*}, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^bInstitut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, W-8700 WürzburgMax-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 7. Februar 1992

Key Words: 1,3,4-Oxadiazine-2-carboxylate, methyl 6-oxo-5-phenyl- / Diels-Alder reactions / Ketenes, γ -oxo- / δ -Lactones, δ -chloro- / β -Lactones**Cycloadditions of 6*H*-1,3,4-Oxadiazin-6-ones (4,5-Diaza- α -pyrones), 11^[1]. – δ -Chloro δ -Lactones from γ -Oxo Ketenes**

Prepared from 1,3,4-oxadiazinone **1** with norbornene, cyclopentene, cyclopentadiene, and indene, the γ -oxo ketenes **2**, **5**, **6**, and **7** have been converted into the δ -chloro δ -lactones **3**, **8**, **9**, and **10**, respectively, by treatment with hydrogen chloride. The configuration of **10** has been determined by an X-ray structural analysis. These pseudo chlorides prove to be stable

against methanol. Only in the presence of sulfuric acid as catalyst **3** suffers methanolysis to yield diester **4**. On thermolysis, the γ -oxo ketenes are transformed into β -lactones. In particular, **6** and **7** gave **13** and **12**, respectively. Formed also on photolysis of **6**, β -lactone **13** partly isomerized to β -lactone **14** on prolonged heating.

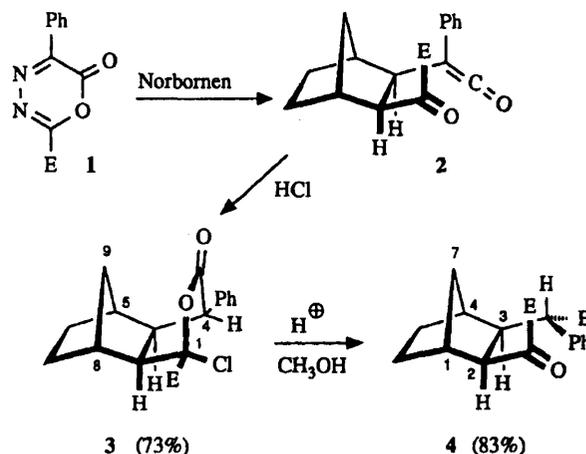
Die Chloride der meisten γ -Oxocarbonsäuren liegen ausschließlich cyclisch, d. h. als Pseudochloride vor. Bei den δ -Oxocarbonsäuren hat die Mehrzahl der Chloride die offene Form, jedoch gibt es Fälle mit der Bildung von echtem Säurechlorid und Pseudochlorid nebeneinander, wobei ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen nicht zu bestehen scheint^[2]. Wie echte Säurechloride reagieren auch Pseudochloride rasch mit Alkoholen^[2,3].

Wir berichten hier über eine Alkoholse-resistente Klasse von Pseudochloriden von δ -Oxocarbonsäuren (δ -Chlor- δ -lactone), die bei der Behandlung entsprechender γ -Oxoketene mit Chlorwasserstoff entstehen. Offenbar kommt es dabei intermediär nicht zur Bildung echter Säurechloride, wie dies bei einfachen Ketenen geschieht^[4]. Den Vertreter **3** hatten wir 1985 kurz erwähnt^[5]; zusammen mit weiteren Beispielen beschreiben wir ihn nun ausführlich.

Ergebnisse

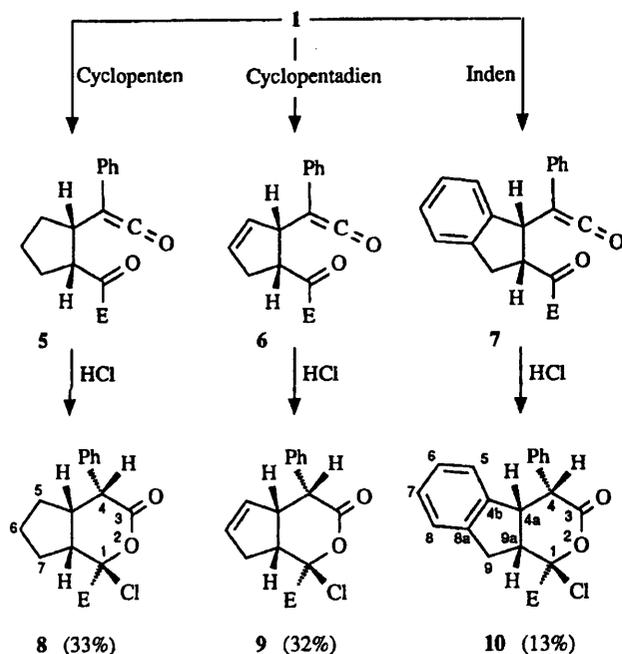
Oxadiazinoncarbonsäureester wie **1** nehmen Cycloolefine zu Diels-Alder-Addukten auf, die jedoch nur in wenigen Fällen beobachtet und auch isoliert werden konnten, weil sie in Lösung schon bei 20°C molekularen Stickstoff abspalten. Dabei entstehen hauptsächlich γ -Oxoketene bzw. Folgeprodukte davon oder α,β -ungesättigte Enollactone und daneben β -Lactone in geringer Menge^[6,7].

Obwohl das β -Oxoketen **2** isolierbar ist^[6], behandelten wir seine unmittelbar aus **1** und Norbornen anfallende Lösung in Tetrachlormethan bei 20°C mit trockenem Chlorwasserstoff und erhielten das δ -Chlor- δ -lacton **3** mit 73% Ausbeute, bezogen auf **1**.

Ph = C₆H₅, E = CO₂CH₃

Im Hinblick auf seine Natur als Pseudochlorid ist **3** erstaunlicherweise gegenüber Methanol beständig, ja es kann sogar aus heißem Methanol umgelöst werden. Erst der Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure bewirkte in der Hitze die Methanolyse, woraus mit 83% Ausbeute der Diester **4** hervorging. Die Konfiguration der Phenylesigester-Einheit von **4** folgt aus der von **3** (siehe unten).

Analog wie mit **2** verfahren wir mit den γ -Oxoketenen **5**–**7**. Wir stellten sie aus **1** und Cyclopenten, Cyclopentadien bzw. Inden in Tetrachlormethan in der Siedehitze (**5**, **7**) bzw. bei 20°C (**6**) her und brachten sie dann bei 20°C mit Chlorwasserstoff zur Reaktion, wobei sich die Pseudochloride **8**–**10** mit 33, 32 bzw. 13% Ausbeute ergaben. Im Falle



von Cyclopentadien wurde das Rohprodukt nach Diastereomeren von **9** genauer untersucht. Danach lagen möglicherweise zwei Diastereomere mit Anteilen von jeweils 7%, bezogen auf **9**, vor. Offenbar wird weit überwiegend ein Pseudochlorid gebildet, was wir auch bei **3**, **8** und **10** annehmen. Die niedrigen Ausbeuten von **8–10** führen wir einerseits auf Reaktionen von **1** und **5–7** mit Verunreinigungen im Tetrachlormethan zurück, obwohl dieses sorgfältig gereinigt wurde. Andererseits entstanden neben **5–7** noch die β -Lactone **11–13**, wie auch **2** einen β -Lacton-Begleiter hat^[6].

Über die Natur von **3** und **8–10** als Pseudochloride geben die ¹³C-NMR-Spektren Auskunft, die das Signal eines quartären C-Atoms bei $\delta = 95.4–96.1$ aufweisen, das jeweils C-1 zugeordnet werden muß. Die Regiochemie der Addition von **1** an Cyclopentadien und Inden folgt zweifelsfrei aus den ¹H-NMR-Spektren anhand der Kopplungsbeziehungen des Protons am Brückenkopf, der mit der CHC_6H_5 -Gruppe verbunden ist (C-4a). Darüber hinaus beweist bei **10** ein NOE-Effekt von 6.4% auf das Dublett bei $\delta = 5.76$ bei Sättigung des Phenyl-*o*-Protonen-Signals die Nähe von Phenyl- und Benzogruppe.

Die Konfiguration der Tetrahydropyran-Einheiten in **3** und **8–10** war NMR-spektroskopisch nur bezüglich C-4 anhand der Kopplungskonstanten $J_{4,4a}$ zugänglich. Obwohl in allen Fällen ein Fünfring an den Heterocyclen anelliert ist, variiert diese Größe von 7.5–10.4 Hz. Aufgrund der an Molekülmodellen ermittelten Torsionswinkel passen diese Werte im Rahmen der Karplus-Conroy-Beziehung sehr gut zur *cis*-Anordnung von 4-H und 4a-H. Die Variabilität rührt von der Flexibilität von Fünf- und Sechsring bei **8–10** her.

Im Hinblick auf das stereogene Zentrum C-1 bergen die NMR-Spektren keine Information. Wir haben daher mit einem Kristall von **10** eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt (Abb. 1). Die Tetrahydropyran-Einheit nimmt eine etwas verdrehte Bootkonformation ein, in der Phenyl- und Estergruppe die sterisch günstigen pseudoäquatorialen Positionen besetzen. Somit wird das Chloratom an C-1 in eine

Fahnenstangen-Position (flagpole) gedrängt; es steht *trans* zum anellierten Fünfring. Der Torsionswinkel bezüglich der C-4–C-4a-Bindung (C4–C5 in Abb. 1) beträgt 31°, wofür die zugehörige Vicinalkopplung mit 10.4 Hz als etwas zu groß erscheint. Vermutlich weist der Winkel der Konformation in Lösung einen um ca. 10° kleineren Wert auf. Die große Ähnlichkeit der ¹³C-NMR-Absorptionen von C-1 ($\delta = 95.4–96.1$) spricht dafür, daß die Konfiguration der Tetrahydropyran-Einheit in **3** und **8–10** gleich ist.

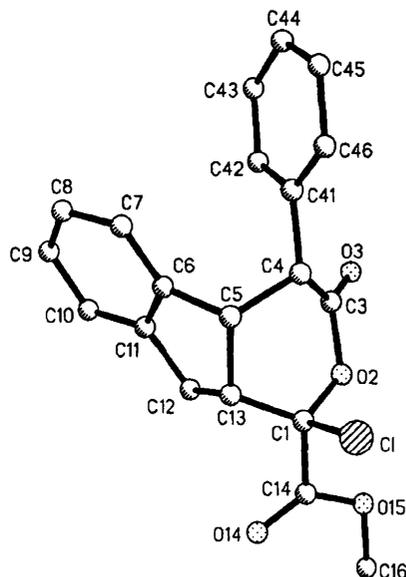
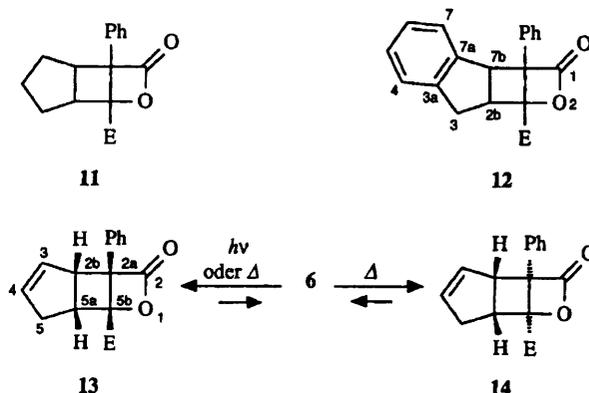


Abb. 1. Struktur von **10** im Kristall (ohne H-Atome) mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1, aber teilweise abweichend vom systematischen Namen

Das neben **2** beim Zerfall des Diels-Alder-Addukts aus **1** und Norbornen gebildete β -Lacton^[6] haben wir strukturell aufgeklärt^[8a]. Das gleiche β -Lacton bildet sich auch bei der Thermolyse von **2**^[8a] neben einem überbrückten, zehngliedrigen, α,β -ungesättigten Enollacton^[8b], während die Photolyse von **2** das diastereomere β -Lacton liefert, das in Lösung der Cycloreversion zu **2** unterliegt^[8a].

Neben dem γ -Oxoketen **5** ging aus **1** und Cyclopenten aufgrund der IR-Bande der Lösung bei 1830 cm^{-1} eine geringe Menge eines β -Lactons **11** hervor, in das sich auch ein kleiner Teil von **5** bei der Thermolyse umwandelte. Aller-



dings gelang die Isolierung von **11** nicht. In analoger Weise ergab sich aus der Reaktion von **1** mit Inden sowohl **7** als auch ein β -Lacton, das neben **10** mit 4% Ausbeute isoliert wurde. Das gleiche β -Lacton gewannen wir durch Thermolyse von **7** mit 11% Ausbeute, womit die Konstitution **12** feststeht; jedoch wurde die Konfiguration nicht ermittelt.

Über die Entstehung des β -Lactons **14** aus dem γ -Oxoketen **6** hatten wir schon berichtet^[8a]. Die genauere Untersuchung zeigte jetzt, daß das Ergebnis der Thermolyse korrekt war, nicht jedoch das der Behandlung von **6** mit Bortrifluorid-Ether^[8a], aus der kein β -Lacton resultiert. Die Reaktion von **1** mit Cyclopentadien bei 20°C lieferte neben **6** nur eine kleine Menge des β -Lactons **13**. Erhitzen der Tetrachlormethan-Lösung von **6** unter Rückfluß ergab nach drei Tagen **13** mit 48% Ausbeute, während die Photolyse der Benzol-Lösung von **6** 19% **13** erbrachte. Seine Konfiguration ermittelten wir durch NOE-Messungen. Entscheidend war dabei, daß bei Sättigung des Phenyl-*o*-Protonen-Signals lediglich die Intensitäten der Banden anwuchsen, die 2*b*-H (15%) und 5*a*-H (2%) zugeordnet werden müssen. Das Fehlen von Intensitätserhöhungen bei den 3-, 4- und 5-H-Signalen belegt die *cis*-Anellierung von Oxet- und Cyclopenten-Einheit am zentralen Vierring.

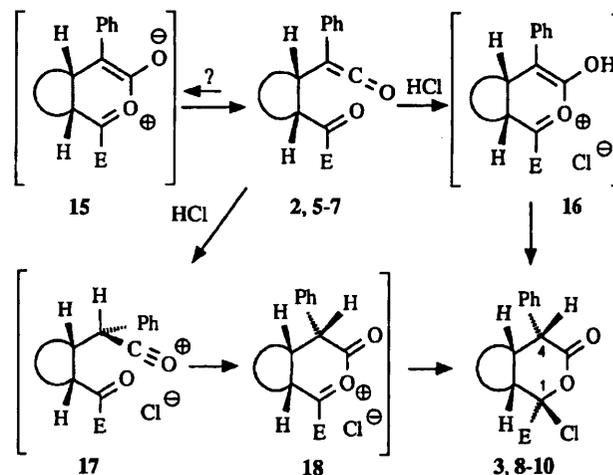
Bei weiterem Erhitzen der **13** enthaltenden Tetrachlormethan-Lösung auf 80°C nahm die Intensität der IR-Banden von **13** bei 1840 langsam zugunsten eines Signals bei 1825 cm⁻¹ ab. Nach 13 Tagen hatten beide Banden etwa die gleiche Intensität. Aus dieser Lösung wurde durch Chromatographie mit 34% Ausbeute das β -Lacton **14** gewonnen. Bemerkenswert sind die sich stark unterscheidenden ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen der zentralen Vierringe von **13** und **14**: C-2*b*, -5*a*, δ = 37.1, 51.8 (**13**) und 49.4, 58.9 (**14**); C-2*a*, 5*b*, 77.6, 80.3 (**13**) und 91.3, 105.2 (**14**).

Offenbar entsteht bei der Thermolyse des γ -Oxoketens **6** relativ rasch **13**. Jedoch dürfte diese Reaktion reversibel sein, so daß bei längerem Erhitzen auch die langsamere Bildung von **14** aus **6** an Bedeutung gewinnt. Da sich die Intensitäten der IR-Banden bei etwa gleichen Werten schließlich nicht mehr änderten, müßten die thermodynamische Stabilität von **13** und **14** ähnlich und auch die Bildung von **14** reversibel sein.

Diskussion

Die am Beispiel **10** bewiesene und bei **3**, **8** und **9** wahrscheinliche *cis*-Anordnung von Chlor- und Wasserstoffatom an C-1 bzw. C-4 sowie das Fehlen signifikanter Mengen von Diastereomeren dieser Verbindungen schränkt die Zahl denkbarer Mechanismen für die Reaktion der γ -Oxoketene **2** und **5–7** mit Chlorwasserstoff erheblich ein. Formal sind die vorliegenden Pseudochloride Resultate einer 1,4-*cis*-Addition an die Dihydropyryliumolate **15** von der sterisch günstigsten Seite her. Die Zwischenstufen **15** haben wir postuliert, um die bereitwillige Eliminierung von molekularem Stickstoff aus den Diels-Alder-Addukten von Oxadiazinonen an Olefine sowie das Auftreten von β -Lactonen wie **11–14** bei diesem Zerfall zu erklären^[6,9]. Anders als 1985^[5] halten wir jetzt die Reaktion von Chlorwasserstoff mit **15** nicht mehr für wahrscheinlich. Diese Möglichkeit erforderte

die rasche Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem γ -Oxoketen und **15**, was aber mit der langsamen Umwandlung der γ -Oxoketene bei der Thermolyse in β -Lactone nicht im Einklang ist (siehe oben und Lit.^[8a]).



Vielmehr muß zuerst ein Proton auf die Keten-Funktion übertragen werden, wofür das Sauerstoffatom oder das terminale Kohlenstoffatom zur Verfügung stehen^[4]. Im letzteren Falle müßte das Proton selektiv von einer Seite her so angelagert werden, daß das Ionenpaar **17** mit korrekter Konfiguration bezüglich C-4 des Pseudochlorids resultiert. Dieser Ablauf könnte durch die Vorzugskonformation des γ -Oxoketens gesteuert sein, d.h. bei **2** in der gezeichneten Konformation hätte das Proton von der räumlich günstigeren Seite (von hinten) heranzutreten. Cyclisierung von **17** zu **18** und Anlagerung des Chlorid-Ions an das Kation von der unbeengten Seite her, d.h. *trans* zur Phenylgruppe und zum anellierten Ring, lieferten das Pseudochlorid. Die einstufige Umwandlung γ -Oxoketen \rightarrow **18** ist ebenfalls nicht ausgeschlossen.

Der alternative Weg führte über das Ionenpaar **16**, das schrittweise oder konzertiert aus dem γ -Oxoketen hervorgehen könnte. Durch Anlagerung des Chlorid-Ions an das elektrophile Zentrum des Kations in **16** gefolgt von der eines Protons an das Enol- β -C-Atom, jeweils von der räumlich günstigsten Seite her, d.h. *trans* zum anellierten Ring, ergäbe sich nach Abspaltung des Protons vom Sauerstoffatom das Pseudochlorid.

Warum die Pseudochloride **3** und **8–10** so resistent gegenüber Methanol sind, ist mit der Frage nach der hohen Barriere für die Abdissoziation des Chlorid-Ions zum Ionenpaar **18** verknüpft. An der für die Stabilisierung einer positiven Ladung an sich günstigen Carbenium-Oxonium-Einheit von **18** steht aber eine Esterfunktion als Substituent, die durch ihren induktiven Effekt eine Destabilisierung bewirkt und damit S_N1-Reaktionen der vorliegenden Pseudochloride behindert. Herkömmliche Pseudochloride^[2,3] verfügen am chlortragenden C-Atom über Substituenten, die aufgrund von induktivem oder mesomerem Effekt die positive Ladung in zu **18** analogen Ionenpaaren zusätzlich stabilisieren und somit die Abdissoziation des Chlorid-Ions fördern.

Die Säure-katalysierte Methanolyse **3** → **4** dürfte wohl nicht als S_N1 -Reaktion beginnen, sondern als Umesterung der Lactonfunktion ablaufen, die durch die Protonierung des Carbonylsauerstoffs eingeleitet wird.

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

Experimenteller Teil

Geräte: Lit.^[6]

Wegen der Empfindlichkeit des Oxadiazinons **1** gegenüber Nucleophilen und der γ -Oxoketene gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen wurden die Versuche unter trockenem Stickstoff ausgeführt. Besonders wichtig war die Qualität des Lösungsmittels Tetrachlormethan, das durch Filtration über basisches Al_2O_3 (Akt.-Stufe I) vorbereitet wurde.

(4 α ,4 β ,5 α ,8 α ,8 β)-1-Chloroctahydro-3-oxo-4-phenyl-5,8-methano-1H-benzo[c]pyran-1-carbonsäure-methylester (**3**): 453 mg (1.95 mmol) **1**^[6] und 184 mg (1.96 mmol) Norbornen wurden in 5 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß erhitzt, bis die Intensität der neuen Bande bei 2100 cm^{-1} im IR-Spektrum der Lösung nicht mehr zunahm und **1** vollständig verbraucht war (2 h). In die gelbe Lösung leitete man bei 20°C einen durch konz. H_2SO_4 getrockneten Chlorwasserstoff-Strom, wodurch in 10 min Entfärbung eintrat und gleichzeitig die IR-Bande bei 2100 cm^{-1} verschwand. Man engte dann bei 20°C i. Vak. ein und versetzte den öligen Rückstand mit 10 ml Methanol. Es bildeten sich 560 mg farblose Nadeln mit Schmp. 144–147°C. Nach zweimaligem Umlösen aus Methanol lagen 477 mg (73%) **3** als farblose Nadeln mit Schmp. 153°C vor.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1776\text{ (C=O)}$. – MS (70 eV): m/z (%) = 336, 334, (0.3, 1.0) [M^+], 298 (100), 270 (32), 211 (38), 183 (33), 118 (69), 115 (40), 91 (57), 90 (39), 67 (30). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.05, 1.35$ (jeweils m; 6 β ,7 β -H), 1.11 (br. d, $J_{9,9} = 11.5$ Hz; anti-9-H), 1.45–1.55 (m; 7 α ,7 β -H), 1.58 (dq, $J_{5,9\beta,9\gamma} = J_{6,9\beta,9\gamma} = J_{7,9\beta,9\gamma} = J_{8,9\beta,9\gamma} \approx 1.8$ Hz; syn-9-H), 2.20 (m; 5,8-H), 2.57 (td; $J_{4,4\alpha} = J_{4,4\beta} = 8.7$, $J_{4,9\alpha,9\beta} = 1.5$ Hz; 4 α -H), 2.82 (br. d; 8 α -H), 3.97 (s; CH_3), 4.69 (d; 4-H), 7.32 (m; p-H), 7.39 (m; m, o-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 28.4, 30.5$ (jeweils t; C-6,7), 33.6 (t; C-9), 38.5, 42.2 (jeweils d; C-4,8), 45.7, 46.3, 51.4 (jeweils d; C-4,4 α ,8 α), 53.8 (q; CH_3), 96.1 (s; C-1), 127.6 (d; p-C), 128.4 (d; m-C), 130.2 (d; o-C), 134.7 (s; ipso-C), 165.7, 168.8 (jeweils s; C-3, CO_2CH_3).

$C_{18}H_{19}ClO_4$ (334.8) Ber. C 64.57 H 5.72 Gef. C 64.46 H 5.67

(1R*,2S*,3R*,4S*, α' S*)- α -Oxo- α' -phenylbicyclo[2.2.1]heptan-2,3-diessigsäure-dimethylester (**4**): Eine Lösung von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 und 158 mg (0.472 mmol) **3** in 5 ml Methanol wurde 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man kühlte dann ab, engte i. Vak. auf ca. 2 ml ein und kühlte auf 4°C, wobei 129 mg (83%) **4** als farblose Nadeln mit Schmp. 118–120°C ausfielen.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1746\text{ (C=O)}$, 1732, 1720 (C=O). – MS (70 eV): m/z (%) = 330 (3) [M^+], 298 (91), 271 (83), 243 (34), 211 (56), 183 (100), 155 (21), 141 (45), 121 (22), 115 (29), 91 (58), 79 (27), 77 (23), 67 (42), 66 (23), 59 (24). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.24$ (dq, $J_{7,7} = 10.8$, $J_{1,7\alpha,1} = J_{2,7\alpha,1} = J_{3,7\alpha,1} = J_{4,7\alpha,1} \approx 1.5$ Hz; anti-7-H), 1.32, 1.47 (jeweils dddd, $J_{5,5} \approx J_{6,6} \approx 11.5$, $J_{5,endo,endo} \approx 8.5$, $J_{5,endo,exo} \approx J_{5,exo,endo} \approx 4.0$, $J_{5,endo,7\beta,9\gamma} \approx J_{endo,7\beta,9\gamma} \approx 2.0$ Hz; endo-5,endo-6-H), 1.57, 1.66 (jeweils tt, $J_{5,exo,exo} \approx 11.5$, $J_{1,6\alpha,6\alpha} \approx J_{4,5,exo} \approx 4.5$ Hz; exo-5,exo-6-H), 2.09 (br. d; 1-H oder 4-H), 2.21–2.27 (m; 4-H oder 1-H, syn-7-H), 2.99 (ddd, $J_{3,\alpha'} = 12.3$, $J_{3,\beta} = 9.2$ Hz; 3-H), 3.39, 3.63 (jeweils s; 2 CH_3), 3.60 (br. d; 2-H), 3.63 (d; α' -H), 7.16–7.34 (m; C_6H_5).

$C_{19}H_{22}O_5$ (330.4) Ber. C 69.07 H 6.71 Gef. C 68.84 H 6.83

(4 α ,4 β ,7 $\alpha\beta$)-1-Chloroctahydro-3-oxo-4-phenylcyclopenta[c]pyran-1-carbonsäure-methylester (**8**): 500 mg (2.15 mmol) **1** und 500 mg (7.35 mmol) Cyclopenten (über KOH getrocknet, frisch destilliert) wurden in 5 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß erhitzt. Gemäß IR-Kontrolle war **1** nach 8 h vollständig verbraucht; die Intensität der neuen Bande bei 2100 cm^{-1} nahm nicht mehr zu. In

die rote Lösung leitete man bei 20°C durch konz. H_2SO_4 getrockneten Chlorwasserstoff, bis die Bande bei 2100 cm^{-1} verschwunden war (15 min). Man engte bei 20°C i. Vak. ein, nahm das zurückbleibende gelbe Öl in 5 ml Ether auf und versetzte die Lösung bis zur Trübung mit Ligroin. Beim Kühlen im Eisbad fielen 221 mg (33%) **8** als farblose Kristalle mit Schmp. 111–112°C aus.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1782\text{ (C=O)}$, 1768 (C=O). – MS (70 eV): m/z (%) = 310, 308 (0.5, 1.5) [M^+], 272 (66), 185 (23), 157 (62), 129 (35), 118 (88), 115 (30), 91 (100), 90 (40), 67 (19), 59 (19). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.25$ –1.44 (m; 3H), 1.59 (m; 1H), 1.70 (m; 1H), 2.08 (m; 1H), 2.95 (tt, $J_{4\alpha,7\alpha} = J_{4\alpha,5} = 10.0$, $J_{4,4\alpha} = J_{4,4\beta} = 7.5$ Hz; 4 α -H), 3.25 (\approx td, 2 $J_{7,7\alpha} \approx 10.5$ Hz; 7 α -H), 3.92 (s; CH_3), 4.89 (d; 4-H), 7.30 (tt; p-H), 7.36 (m; m-H), 7.42 (m; o-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 25.1$ (t; C-6), 31.6, 31.9 (jeweils t; C-5,7), 40.9, 47.0, 47.5 (jeweils d; C-4,4 α ,7 α), 53.7 (q; CH_3), 96.0 (s; C-1), 127.6 (d; p-C), 128.4 (d; m-C), 129.7 (d; o-C), 134.9 (s; ipso-C), 165.4, 168.0 (jeweils s; C-3, CO_2CH_3).

$C_{16}H_{17}ClO_4$ (308.8) Ber. C 62.24 H 5.55 Gef. C 61.92 H 5.48

Das IR-Spektrum der Lösung mit der Bande bei 2100 cm^{-1} (γ -Oxoketen **5**) wies auch eine wenig intensive Bande bei 1830 cm^{-1} auf, die vom β -Lacton **11** stammt. Durch Erhitzen dieser Lösung unter Rückfluß (7 d) verschwand die Bande bei 2100 cm^{-1} , aber die bei 1830 wuchs nur wenig an. Durch chromatographische Aufarbeitung konnte **11** angereichert, aber nicht isoliert werden.

(4 α ,4 β ,7 $\alpha\beta$)-1-Chlor-1,3,4,4 α ,7,7 α -hexahydro-3-oxo-4-phenylcyclopenta[c]pyran-1-carbonsäure-methylester (**9**): 1.00 g (4.31 mmol) **1** (löste sich anfangs nicht vollständig) und 420 mg (6.36 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden in 5 ml Tetrachlormethan bei 20°C gerührt, bis die Intensität der neuen Bande bei 2100 cm^{-1} im IR-Spektrum nicht mehr zunahm (36 h). In die orangefarbene Lösung leitete man durch konz. H_2SO_4 getrockneten Chlorwasserstoff, bis eine weitgehende Entfärbung eingetreten und die Bande bei 2100 cm^{-1} verschwunden war (ca. 10 min). Nach Einengen bei 20°C i. Vak. zeigte das 1H -NMR-Spektrum des gelben öligen Rückstands die Gegenwart von **9**, Dicyclopentadien und β -Lacton **13** im Verhältnis 7.5:1.3:1.0 als Hauptprodukte. Zahlreiche weitere Komponenten waren in geringerer Menge als **13** vorhanden. Die Dubletts bei $\delta = 4.63$ bzw. 4.72 könnten von Diastereomeren von **9** stammen. Ihr Anteil relativ zu **9** wäre jeweils 7%. Das Rohprodukt wurde mit einigen ml Methanol versetzt. Beim Aufbewahren der Lösung bei –24°C schied sich 420 mg (32%) **9** als farblose Kristalle mit Schmp. 102–104°C ab.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1775$ (sh) cm^{-1} , 1765 (C=O). – MS (70 eV): m/z (%) = 308, 306 (1.4, 4.1) [M^+], 173 (12), 171 (35), 155 (16), 139 (16), 118 (100), 91 (20), 90 (37), 89 (13), 77 (11), 65 (12), 59 (14). – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.36$ (\approx dddd, $J_{7,7} = 17.5$, $J_{7\alpha,7\beta} = 7.3$, $J_{4\alpha,7\alpha} = 3.5$, $J_{5,7\alpha} \approx J_{6,7\alpha} \approx 2.3$ Hz; 7 α -H), 2.74 (dddd, $J_{7\beta,7\alpha} = 9.5$, $J_{5,7\beta} \approx J_{6,7\beta} \approx 2.1$, $J_{4\alpha,7\beta} = 1.2$ Hz; 7 β -H), 3.65 (td, $J_{4\alpha,7\alpha} = 9.5$ Hz; 7 α -H), 3.70 (m; 4 α -H), 3.92 (s; CH_3), 4.77 (d; $J_{4,4\alpha} = 8.5$ Hz; 4-H), 5.21 (dq, $J_{5,6} = 6.0$, $J_{4\alpha,5}$ oder $4\alpha,6} = 2.2$ Hz), 5.73 (\approx dq, $J_{4\alpha,6}$ oder $4\alpha,5} = 2.0$ Hz) (5,6-H), 7.26–7.40 (m; C_6H_5). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 37.1$ (t; C-7), 45.5, 47.0, 47.2 (jeweils d; C-4,4 α ,7 α), 53.8 (q; CH_3), 95.8 (s; C-1), 127.7 (d; p-C), 128.3 (d; m-C), 130.2 (d; o-C), 130.5, 130.8 (jeweils d; C-5,6), 134.0 (s; ipso-C), 165.5, 168.0 (jeweils s; C-3, CO_2CH_3).

$C_{16}H_{15}ClO_4$ (306.8) Ber. C 62.65 H 4.93 Gef. C 62.85 H 4.91

(2 $\alpha\alpha$,2 $\beta\alpha$,5 $\alpha\alpha$,5 $\beta\alpha$)-**(13)** und (2 $\alpha\alpha$,2 $\beta\beta$,5 $\alpha\beta$,5 $\beta\alpha$)-2,2 α ,2 β ,5,5 α ,5 β -Hexahydro-2-oxo-2a-phenylcyclopenta[1,2]cyclobuta[3,4-b]oxet-5b-carbonsäure-methylester (**14**)

a) Photolyse des γ -Oxoketens **6**: Man vereinigte 500 mg (2.15 mmol) **1** und 155 mg (2.34 mmol) Cyclopentadien bei 20°C in 5 ml Dichlormethan. Bereits nach 80 min zeigte das IR-Spektrum der Lösung den vollständigen Verbrauch von **1** und die Bildung von **6** (2100 cm^{-1}) an. Man dampfte das Solvens i. Vak. bei 20°C ab, löste den Rückstand in 150 ml absol. Benzol, verdrängte durch Einleiten eines Stickstoffstroms während 10 min den Sauerstoff aus der Lösung und belichtete ($\lambda \geq 350$ nm) sie in einer Rayonet[®]-Apparatur,

wobei die IR-Bande bei 2100 durch eine bei ca. 1840 cm^{-1} ersetzt wurde (ca. 5 h). Man engte das Gemisch bei 20°C i. Vak. ein, filtrierte den Rückstand mit Pentan/Essigester (4:1) über Kieselgel und führte dann eine Blitzchromatographie (Kieselgel, Pentan/Essigester 4:1) durch, aus der 110 mg (19%) 13 als fast farbloses Öl hervorgingen.

b) *Thermolyse des γ -Oxoketens 6*: 500 mg (2.15 mmol) 1 und 142 mg (2.15 mmol) Cyclopentadien wurden in 5 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß erhitzt. Schon nach 10 min zeigte das IR-Spektrum der Lösung eine intensive Bande bei 2100 cm^{-1} und eine wenig intensive bei 1840. Nach 3 d bei 80°C war erstere vollständig verschwunden und letztere sehr intensiv. Die Aufarbeitung wie unter a) lieferte 280 mg (48%) 13 als gelbliches Öl.

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 1840 cm^{-1} (C=O, β -Lacton), 1738 (C=O, CO₂CH₃). – MS (70 eV): m/z (%) = 270 (27) [M⁺], 226 (30), 205 (44), 183 (32), 176 (100), 155 (63), 153 (32), 145 (62), 118 (32), 105 (39), 89 (58), 77 (47), 66 (71). – ¹H-NMR (C₆D₆/CDCl₃; die Multiplizitäten beziehen sich auf C₆D₆, da in CDCl₃ Effekte höherer Ordnung auftreten): δ = 2.06/2.58 (\approx ddq, $J_{5,5}$ = 17.6, $J_{5a,5a}$ = 9.4, $J_{2b,5a}$ \approx $J_{3,5a}$ \approx $J_{4,5a}$ \approx 2.1 Hz; 5 α -H), 2.49/2.72 (ddq, $J_{2b,5p}$ = 3.7, $J_{3,5p}$ \approx $J_{4,5p}$ \approx $J_{5p,5a}$ \approx 2.2 Hz; 5 β -H), 3.01/3.66 (s; CH₃), 3.41/3.93 (\approx ddq, $J_{2b,5a}$ = 8.8, $J_{2b,3}$ = 2.3, $J_{2b,4}$ = 1.5 Hz; 2b-H), 3.71/3.98 (\approx td; 5a-H), 5.54/5.87 (dq, $J_{3,4}$ = 5.6 Hz; 3-H), 5.69/6.13 (dtd; 4-H), 6.94–7.12 und 7.44/7.32–7.43 (jeweils m; m,p -H bzw. o -H); die Zuordnung beruht auf NOE-Messungen (C₆D₆). – ¹³C-NMR: δ = 33.2 (t; C-5), 37.1, 51.8 (jeweils d; C-2b,5a), 52.7 (q; CH₃), 77.6, 80.3 (jeweils s; C-2a,5b), 125.9 (d; o -C), 128.0, 128.6 (jeweils d; C-4, p -C), 128.9 (d; m -C), 131.8 (s; $ipso$ -C), 137.7 (d; C-3), 166.6, 168.3 (jeweils s; C-2, CO₂CH₃).

C₁₆H₁₄O₄ (270.3) Ber. C 71.10 H 5.22 Gef. C 71.27 H 5.24

c) *Thermolyse von 13*: Wie unter b) wurde die Lösung des γ -Oxoketens 6 hergestellt und 13 d auf 80°C erhitzt. Nach 4 d verlor die IR-Bande bei 1840 an Intensität, und gleichzeitig tauchte eine Bande bei 1825 cm^{-1} auf. Nach 13 d hatte letztere annähernd die Intensität der ersteren erreicht. Die Lösung wurde i. Vak. bei 20°C eingengt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte die Gegenwart von 13 und 14 an. Man filtrierte den roten öligen Rückstand mit Petroleumbenzin/Essigester (3:1) über Kieselgel und führte dann eine Schichtchromatographie (Chromatron, 2 mm Kieselgel, Petroleumbenzin/Essigester 6:1) durch. Man isolierte noch leicht verunreinigtes 14 als gelbliches Öl, 197 mg (34%).

IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 1825 cm^{-1} (C=O, β -Lacton), 1763 (C=O, CO₂CH₃). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.53 (\approx ddq, $J_{5,5}$ = 18.1, $J_{3p,5a}$ = 9.6, $J_{3p,5p}$ = $J_{4,5p}$ = 2.3, $J_{2b,5p}$ = 1.8 Hz; 5 β -H), 2.67 (dtd, $J_{2b,5a}$ = $J_{5a,5a}$ = 3.3, $J_{3,5a}$ = $J_{4,5a}$ = 2.2 Hz; 5 α -H), 3.57 (td, $J_{2b,5a}$ = 9.5 Hz; 5a-H), 3.81 (\approx ddq, $J_{2b,3}$ = 2.3, $J_{2b,4}$ = 1.7 Hz; 2b-H), 3.97 (s; CH₃), 5.75 (dq, $J_{3,4}$ = 5.8 Hz; 3-H), 5.98 (dtd; 4-H), 7.41–7.45 (m; m,p -H), 7.62 (m; o -H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 31.5 (t; C-5), 49.4, 58.9 (jeweils d; C-2b,5a), 53.4 (q; CH₃), 91.3, 105.2 (jeweils s; C-2a,5b), 126.0 (d; o -C), 126.5 (d; p -C), 128.7 (d; m -C), 129.3 (d; C-4), 131.5 (s; $ipso$ -C), 136.9 (d; C-3), 163.7, 169.3 (jeweils s; C-2, CO₂CH₃).

(1 α ,4 β ,4 α ,9 α)-1-Chlor-1,3,4,4a,9,9a-hexahydro-3-oxo-4-phenylindeno[2,1-c]pyran-1-carbonsäure-methylester (10) und 2,2a,2b,7,7a,7b-Hexahydro-2-oxo-2a-phenylindeno[1',2':1,2]cyclobut[3,4-b]-oxet-7b-carbonsäure-methylester (12; die Positionsnummern der Formel stimmen nicht mit dem Namen überein): 500 mg (2.15 mmol) 1 und 750 mg (6.46 mmol) Inden wurden in 40 ml Tetrachlormethan unter Rückfluß erhitzt, bis die Intensität der neuen Bande bei 2100 cm^{-1} im IR-Spektrum nicht mehr zunahm (2.5 h). Bei 1843 cm^{-1} war eine weitere neue, allerdings nur wenig intensive Bande beobachtbar. In die rote Lösung leitete man bei 20°C über konz. H₂SO₄ getrockneten Chlorwasserstoff bis zur Entfärbung (25 min). Dann engte man bei 20°C i. Vak. ein, zuletzt bei 0.01 Torr, und versetzte den Rückstand mit 5 ml Methanol. Beim Aufbewahren bei 6°C schieden sich 125 mg gelbliche Kristalle ab, die durch Umlösen aus Methanol 100 mg (13%) farbloses 10 mit Schmp. 189 bis 191°C lieferten.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1768 cm^{-1} , 1745 (C=O). – MS (70 eV): m/z (%) = 358, 356 (1.0, 3.4) [M⁺], 223 (31), 221 (100), 217 (17), 205 (28), 203 (25), 202 (16), 187 (16), 143 (28), 118 (86), 116 (41), 115 (40), 91 (16). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.08 (dd, $J_{9,9}$ = 16.5, $J_{9,9a}$ = 9.8 Hz), 3.21 (dd, $J_{9,9a}$ = 8.9 Hz) (9-H₂), 3.92 (\approx q, $J_{4a,9a}$ = 8.9 Hz; 9a-H), 4.01 (s; CH₃), 4.24 (dd, $J_{4,4a}$ = 10.4 Hz; 4a-H), 4.93 (d; 4-H), 5.76 (d, $J_{5,6}$ = 7.7 Hz; 5-H), 6.79 (m; 6-H), 6.95 (m; o -H), 7.14 (m; 7,8-H), 7.21–7.32 (m; m,p -H); die Zuordnung beruht auf NOE-Messungen. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34.6 (t; C-9), 46.4, 47.3, 47.7 (jeweils d; C-4,4a,9a), 54.0 (q; CH₃), 95.4 (s; C-1), 124.2, 125.8 (jeweils d; 2 C von C-5,6,7,8), 127.7 (doppelte Intensität), 127.8 (doppelte Intensität), 128.2 (jeweils d; 2 C von C-5,6,7,8, m,p -C), 130.9 (d; o -C), 133.1 (s; $ipso$ -C), 139.4, 140.2 (jeweils s; C-4b,8a), 165.3, 168.1 (jeweils s; C-3, CO₂CH₃).

C₂₀H₁₇ClO₄ (356.8) Ber. C 67.32 H 4.80 Gef. C 66.51 H 4.70

Röntgenstrukturanalyse von 10: Kristallgröße 0.15 \times 0.15 \times 3.35 mm; der Kristall wurde aus CDCl₃ durch Verdunsten des Lösungsmittels erhalten; Summenformel C₂₀H₁₇ClO₄, Molmasse 356.81; a = 1723(3), b = 1765(2), c = 572.1(3) pm, V = 1740(3) \cdot 10⁶ pm³, Z = 4, d (ber.) = 1.362 g \cdot cm⁻³; Kristallsystem: orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$. Diffraktometer: Siemens R3m/V. Strahlung: Mo-K α , Monochromator: Graphit. Meßmethode: Wyckoff-Scan, Meßbereich [Θ]: 1.75–27.5°. Ausschnitt reziprokes Gitter: h = 0–22, k = 0–22, l = 0–7. Anzahl unabhängiger Reflexe: 2334, Anzahl Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$: 1848. Linearer Absorptionskoeffizient: 0.24 mm⁻¹. Absorptionskorrektur: ψ -Scan. Verhältnis von Parametern/ F_o : 0.069. R = 0.071, R_w = 0.056. Die Atomanordnung zeigt Abb. 1, die Atomkoordinaten Tab. 1^[10].

Tab. 1. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] von 10. Die isotropen Temperaturkoeffizienten wurden aus den anisotropen berechnet. Zur Atomnummerierung vgl.

	x	y	z	U(eq)
C1	3337(1)	8225(1)	459(2)	62(1)
C(1)	3442(3)	8694(2)	-2381(8)	45(2)
O(2)	3933(2)	8255(2)	-3855(5)	48(1)
C(3)	4726(3)	8374(3)	-3792(9)	49(2)
O(3)	5089(2)	8111(2)	-5388(7)	67(1)
C(4)	5041(2)	8769(3)	-1646(8)	44(1)
C(5)	4571(2)	9508(2)	-1035(9)	48(2)
C(6)	4891(3)	10234(3)	-2081(10)	55(2)
C(7)	5519(3)	10676(3)	-1376(12)	69(2)
C(8)	5705(3)	11319(3)	-2623(13)	90(3)
C(9)	5286(4)	11525(3)	-4544(16)	97(3)
C(10)	4649(3)	11094(3)	-5290(13)	79(2)
C(11)	4451(3)	10455(3)	-4029(10)	58(2)
C(12)	3761(3)	9937(3)	-4375(10)	62(2)
C(13)	3732(3)	9487(2)	-2053(9)	48(2)
C(14)	2621(3)	8655(3)	-3472(9)	51(2)
O(14)	2185(2)	9182(2)	-3395(7)	71(1)
O(15)	2475(2)	7993(2)	-4439(6)	59(1)
C(16)	1717(3)	7906(3)	-5534(11)	75(2)
C(41)	5919(3)	8851(3)	-1702(9)	49(2)
C(42)	6302(3)	9187(3)	-3588(10)	56(2)
C(43)	7111(3)	9236(3)	-3568(11)	65(2)
C(44)	7533(3)	8946(3)	-1721(11)	69(2)
C(45)	7155(3)	8611(3)	137(11)	67(2)
C(46)	6350(3)	8563(3)	157(9)	56(2)

Durch Blitzchromatographie an Kieselgel (Pentan/Essigester 4:1) wurden aus dem Rückstand der Mutterlauge von 10 60 mg eines farblosen Öls isoliert, dessen Lösung in wenig Methanol nach Kühlung auf -30°C 27 mg (4%) 12 als gelbliche Kristalle mit Schmp. 102–104°C abschied.

Als man die rote Lösung des γ -Oxoketens 7 unter Rückfluß erhitzte, nahm die Intensität der Bande bei 2100 im IR-Spektrum langsam ab und die der Bande bei 1843 cm^{-1} langsam zu. Nach 5 d änderte sich nichts mehr, obwohl die Bande bei 2100 cm^{-1} noch

relativ intensiv war. Einengen der Lösung i. Vak. und Aufarbeitung durch Blitzchromatographie wie oben ergab 73 mg (11%) **12**.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1820 \text{ cm}^{-1}$ (C=O, β -Lacton), 1745 (C=O, CO_2CH_3). – MS (70 eV): m/z (%) = 320 (11) [M^+], 205 (11), 176 (10), 117 (13), 116 (100), 115 (22). – Die Zuordnung der NMR-Daten bezieht sich auf die Positionsnummern der Formel, nicht auf die des systematischen Namens. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.19$ (dd, $J_{3,3} = 17.3$, $J_{2b,3,exo} = 9.2$ Hz; exo -3-H), 3.34 (br. d; $endo$ -3-H), 3.68 (s; CH_3), 4.20 (td, $J_{2b,7b} = 9.1$, $J_{2b,3,endo} = 2.7$ Hz; 2b-H), 4.48 (br. d; 7b-H), 7.20–7.55 (m; 9 Aren-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 32.6$ (t; C-3), 38.4, 51.5 (jeweils d; C-2b,7b), 52.9 (q; CH_3), 77.0, 80.3 (jeweils s; C-2a,7c), 125.3, 125.8 (jeweils d, jeweils doppelte Intensität; 2 C von C-4,5,6,7, o -C), 127.3 (d; p -C), 128.7, 129.1 (jeweils d, jeweils doppelte Intensität; 2 C von C-4,5,6,7, m -C), 131.9 (s; $ipso$ -C), 138.9, 145.2 (jeweils s; C-3a,7a), 166.6, 167.4 (jeweils s; C-1, CO_2CH_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (320.3) Ber. C 74.99 H 5.03 Gef. C 74.91 H 5.30

^[1] 10. Mitteilung: H. Reuchlein, A. Kraft, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1435–1444.

^[2] M. V. Bhatt, S. H. El Ashry, V. Somayaji, *Indian J. Chem.* **1980**, *19B*, 473–486, und zitierte Literatur.

^[3] G. Egerer, H. Meyer, *Monatsh. Chem.* **1913**, *34*, 69–93; A. Kirpal, K. Zieger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 2106–2107; D. P. Langlois, H. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2624–2626.

^[4] H. R. Seikaly, T. T. Tidwell, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2587–2613, und zitierte Literatur.

^[5] M. Christl, U. Lanzendörfer, M. M. Grötsch, J. Hegmann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 888–889; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 886–887.

^[6] M. Christl, U. Lanzendörfer, M. M. Grötsch, E. Ditterich, J. Hegmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2031–2037.

^[7] J. Hegmann, Dissertation, Univ. Würzburg, **1989**.

^[8] ^[8a] J. Hegmann, M. Christl, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6429–6432. – ^[8b] M. Christl, J. Hegmann, H. Reuchlein, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6433–6436.

^[9] M. Christl, U. Lanzendörfer, J. Hegmann, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2940–2973.

^[10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56048, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

[58/92]

CAS-Registry-Nummern

1: 98171-26-7 / 3: 140695-39-2 / 4: 98171-30-3 / 5: 140633-65-4 / 6: 115410-97-4 / 7: 140633-66-5 / 8: 140633-67-6 / 9: 140633-68-7 / 10: 140633-69-8 / 11: 140633-70-1 / 12: 140633-71-2 / 13: 140695-40-5 / 14: 115410-92-9 / Norbornen: 498-66-8 / Cyclopenten: 142-29-0 / Cyclopentadien: 542-92-7 / Inden: 95-13-6