## INTRAMOLEKULARE [2+2]-CYCLOADDITIONEN VON Y-OXOKETENEN<sup>1)</sup> 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  $\gamma$ -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  $\beta$ -lactones of the 3-oxo-2-oxabicyclo[2.2.0]hexane-type.

Bereits 1908 beobachtete <u>Staudinger</u> den ersten Fall der Bildung eines ß-Lactons aus einem Keten und einer Carbonylverbindung<sup>2</sup>). Über erste intramolekulare [2+2]-Cycloadditionen dieses Typs berichteten kürzlich <u>Brady</u> und <u>Giang</u><sup>3</sup>), die von <u>o</u>-Acylphenoxyessigsäuren abgeleitete  $\delta$ -Oxoketene freisetzten und Benzofurane isolierten, welche durch Eliminierung von Kohlendioxid aus den intermediären ß-Lactonen hervorgehen. Wie wir ab 1981 fanden, entstehen  $\gamma$ -Oxoketene aus 1,3,4-Oxadiazin-6-onen und Olefinen<sup>4</sup>). Die aus dem 5-Phenyloxadiazinoncarbonsäureester 1 resultierenden  $\gamma$ -Oxoketene bezeichneten wir als haltbar<sup>4d,e)</sup>. Es stellte sich jetzt heraus, daß diese Verbindungen 3 beim Rückflußkochen in Tetrachlormethan (durch basisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt.-Stufe I, filtriert) in einer intramolekularen [2+2]-Cycloaddition in die ß-Lactone **4a-f** umgewandeltwerden. Schema 1 und Tabelle 1 informieren über Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Schmelzpunkte.

Schema 1



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

Cycloolefin	t <sub>1</sub> (h)	t <sub>2</sub> (h)	ß-Lacton <sup>5)</sup>	Ausb.(%)	Schmp.(°C)
Cycloocten	6	120	<b>4</b> a	61	86- 87
Cyclopentadien	0.7	168	4b	34	Öl
Furan	3	36	4c	18	108-109
Norbornen <sup>a)</sup>	2	432	<b>4</b> d <sup>b</sup> )	21	89- 90
Norbornadien <sup>a)</sup>	2	408	<b>4e</b> <sup>b)</sup>	24	128-129
Bicyclo[4.2.0]- octa-2,4-dien <sup>C)</sup>	- 5	120	4f	60	112-113



a) Das  $\gamma$ -Oxoketen wurde in Form von Kristallen isoliert, Schmp. 103-105 °C (**3d**), 85-87 °C (**3e**). b) Neben dem ß-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  $\gamma$ -Oxoketene 3 <u>und</u> die der B-Lactone 4a-f auftauchten. Nach vollständigem Verbrauch von 1, was bei 80 °C mit Ausnahme der Reaktion von Furan höchstens einige <u>Stunden</u> dauerte, lag ein Gemisch aus 3 und 4a-f vor (Verhältnis im Falle von Norbornen 10:1), und es bedurfte dann einer Reihe von <u>Tagen</u> (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  $\gamma$ -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<sup>4c-e)</sup> 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**→**4a-f** ist aber nicht ausgeschlossen.

Die Schlüsselstellung von 2 stützt eine Umsetzung, bei der ein  $\gamma$ -Oxoketen nicht nachgewiesen und trotzdem ein B-Lacton isoliert wurde. Dies ist die Addition von 1 an Cyclopropen, die 4i neben dem schon früher isolierten siebengliedrigen  $\alpha$ ,B-ungesättigten Enollacton  $\mathbf{5}^{4e}$  lieferte. Zur Deutung der Bildung von 5 ist das  $\gamma$ -Oxoketen nicht erforderlich, wenn auch nicht ausgeschlossen<sup>4b,c,e</sup>.



Neben der Thermolyse haben wir zwei andere Möglichkeiten gefunden,  $\gamma$ -Oxoketene in B-Lactone überzuführen. So ergab die Behandlung von **3b** mit Bortrifluorid-Ether (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C, 30 min) auch **4b** (30%) und die Photolyse von **3d,e** (Hanovia 450 W, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 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 3-0xo-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<sup>4e)</sup>, und bei Furan sowie Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien erscheint die angegebene plausibel. Die stereochemische Zuordnung der ß-Lactone **4** beruht auf der Kristallstrukturanalyse von **4g** (Abbildung 1). Damit ist auch die Konfiguration von **4d** bekannt und jene der anderen ß-Lactone wahrscheinlich.



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

Wir danken der <u>Deutschen Forschungsgemeinschaft</u> und dem <u>Fonds der Chemischen Industrie</u> für die Förderung.

Tabelle 2. IR- (KBr,  $cm^{-1}$ ) und NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz) der  $\beta$ -Lactone **4d**, **4g** und **4i**.

**4d**: IR: 1830, 1742. - <sup>1</sup>H-NMR: 1.12-1.25 (m; 9-H<sub>endo</sub>, 10-H<sub>endo</sub>), 1.18 und 1.77 (jeweils br.d,  $J_{11,11}$ =11.1; 11-H<sub>2</sub>), 1.48-1.66 (m; 9-H<sub>exo</sub>, 10-H<sub>exo</sub>), 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; 0CH<sub>3</sub>), 7.17 (<u>o</u>-H), 7.28-7.42 (<u>m</u>-H, <u>p</u>-H). - <sup>13</sup>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;  $0CH_3$ ), 72.50 (s; C-6), 81.71 (s; C-3), 126.35 (o-C), 127.77 (p-C), 128.63 (m-C), 130.35 (jpso-C), 166.16 (s; C-5), 169.95 (s;  $\underline{C0}_2CH_3$ ). **4g**: IR: 1825, 1742. - <sup>1</sup>H-NMR: 1.08 und 1.22 (jeweils m; 9-H<sub>endo</sub>, 10-H<sub>endo</sub>), 1.30 (d,  $\underline{J}_{11,11}$ = 12.2; 11-H<sub>anti</sub>), 1.50-1.70 (m; 9-H<sub>exo</sub>, 10-H<sub>exo</sub>), 2.45 (br.d; 11-H<sub>syn</sub>), 2.59 (br.s; 1-H, 8-H), 2.75 und 3.30 (jeweils d,  $\underline{J}_{2,7}$ =8.8 Hz; 2-H, 7-H), 3.66 (s; 0CH<sub>3</sub>), 7.36 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). - <sup>13</sup>C-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; 0CH<sub>3</sub>), 73.37 (s; C-6), 82.44 (s; C-3). 125.68 (o-C), 128.42 (p-C), 128.84 (m-C), 133.05 (jpso-C), 166.86 (s; C-5),169.29 (s;  $\underline{C0}_2CH_3$ ).

**4**i: IR: 1820, 1742. - <sup>1</sup>H-NMR: 1.51 (dt,  $J_{3,3}=6.2$ ,  $J_{2,3exo}=J_{3exo},4=1.5$ ;  $3-H_{exo}$ ), 1.69 ( $\approx$ 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; OCH<sub>3</sub>), 7.26-7.44 (m;  $C_{6}H_{5}$ ). - <sup>13</sup>C-NMR: 18.63 und 23.29 (jeweils d; C-2, C-4), 18.77 (t; C-3), 52.68 (q; OCH<sub>3</sub>), 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 (<u>ipso</u>-C), 165.14 (s; C-7), 169.65 (s; <u>CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub></u>).

Fußnoten und Literatur

- Cycloadditionen von 1,3,4-Oxadiazin-6-onen (4,5-Diaza-α-pyronen), 6. Mitteilung. -5. Mitteilung<sup>4e)</sup>.
- D. Borrmann in Houben-Weyl-Müller (Hrsg.): <u>Methoden der organischen Chemie</u>, 4. Aufl., Bd. 7/4, Thieme, Stuttgart 1968, S. 53. W.T. Brady in S. Patai (Hrsg.): <u>The chemistry of</u> <u>ketenes</u>, <u>allenes</u>, <u>and related compounds</u>, 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, <u>Angew. Chem.</u> 93 (1981) 686; <u>Angew. Chem., Int.</u> <u>Ed. Engl.</u> 20 (1981) 674. b) M. Christl, U. Lanzendörfer, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, <u>Tetrahedron Lett.</u> 24 (1983) 353. c) M. Christl, U. Lanzendörfer, J. Hegmann, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, <u>Chem. Ber.</u> 118 (1985) 2940. d) M. Christl, U. Lanzendörfer, M.M. Grötsch, J. Hegmann, <u>Angew. Chem.</u> 97 (1985) 888; <u>Angew.</u> Chem., Int. Ed. Engl. 24 (1985) 886. e) M. Christl, Gazz. Chim. Ital. 116 (1986) 1.
- Alle ß-Lactone wurden mit Hilfe der Chromatographie (SiO<sub>2</sub>, Petroleumbenzin/Ethylacetat) in reiner Form isoliert. Die Strukturen stützen sich auf Elementaranalysen, Massen-, IRund 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)