

ÜBERBRÜCKTE NEUNGLIEDRIGE  $\alpha,\beta$ -UNGESÄTTIGTE ENOLLACTONE - SYNTHESE AUS  
5-PHENYL-1,3,4-OXADIAZIN-6-ON-2-CARBONSÄURE-METHYLESTER UND KONFIGURATIONSANALYSE<sup>1)</sup>

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

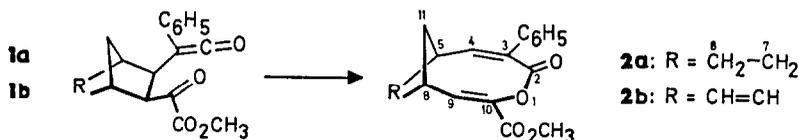
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart

BR Deutschland

**Summary:** The  $\gamma$ -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 gewinnen<sup>2)</sup>. Wegen der nur kleinen Spannungsenergie des Cyclopentans eignen sich diese Verfahren im allgemeinen zum Aufbau von Neunringen nicht.

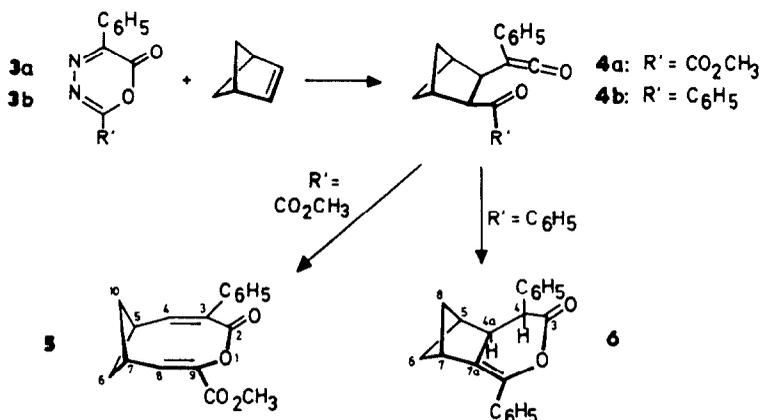
Wie wir kürzlich zeigen konnten, erbringen die Additionen von 1,3,4-Oxadiazin-6-onen an Cyclopropan und Cyclobutan sieben- bzw. achtgliedrige  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Enollactone, wobei ausgehend von neuartigen Zwischenstufen ein pericyclischer Prozeß die Ringerweiterung bewirkt<sup>3a-c)</sup>.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



Die voranstehende Arbeit behandelt die Bildung von  $\beta$ -Lactonen aus  $\gamma$ -Oxoketenen. Im Falle von **1a**, das aus **3a** und Norbornen bereitet wird<sup>3c,d)</sup>, entstand das  $\beta$ -Lacton neben dem neungliedrigen Enollacton **2a** ( $\text{CCl}_4$ , 80 °C, 18 d, 19 % Ausbeute, Fp. 94-97 °C<sup>4)</sup>). Das von Norbornadien abgeleitete  $\gamma$ -Oxoketen **1b**<sup>3c)</sup> lieferte analog **2b** ( $\text{CCl}_4$ , 80 °C, 17 d, 27 %, Fp. 108-110 °C<sup>4)</sup>). Der Übergang **1a**  $\rightarrow$  **2a** ist eine Retro-Claisen-Umlagerung und verläuft nicht über die 4,5-Dihydropyrylium-2-olat-Zwischenstufe<sup>3c,d)</sup>, die der electrocyclischen Ringerweiterung unterliegen könnte. Entscheidendes Indiz ist der Befund, daß bei 20 °C aus dem Primäraddukt<sup>3c,d)</sup> von Norbornen an **3a** neben **1a**<sup>3c,d)</sup> etwas  $\beta$ -Lacton, aber kein **2a** hervorgeht. Dabei tritt das 4,5-Di-

hydropyrylium-2-olat als kurzlebige Vorstufe von **1a** und dem  $\beta$ -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** ( $\text{CCl}_4$ ,  $80^\circ\text{C}$ , 35 h) lieferte neben wenig  $\beta$ -Lacton über das beobachtete  $\beta$ -Oxoketen **4a** das neungliedrige Enollacton **5** (34 %, Fp.  $76-77^\circ\text{C}$ )<sup>4</sup>. Im Gegensatz dazu ergab Diphenyloxadiazinon **3b** ( $\text{CCl}_4$ ,  $80^\circ\text{C}$ , 114 h) über **4b** wie erwartet<sup>3b</sup>) das sechsgliedrige Enollacton **6** (45 %, Fp.  $206-208^\circ\text{C}$ )<sup>4</sup>.



Die NMR-Spektren von **2** und **5** zeigten durch die Breite einiger Banden einen dynamischen Prozeß an, den wir bei **5** genauer untersuchten. Bei  $-60^\circ\text{C}$  enthält das  $^1\text{H}$ -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.  $70^\circ$ .

Daß die Konfiguration mit ebener  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Enollacton-Einheit keine Rolle spielt, geht aus den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren bei tiefer Temperatur hervor (Abbildung 1). In jenem bei  $-90^\circ\text{C}$  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.  $-55^\circ\text{C}$  koaleszieren die Banden von C-6 und C-10 der Hauptkomponente (**5a**), was die Drehung der trans-Lactonfunktion um ca.  $180^\circ$  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  $-40^\circ\text{C}$  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  $\omega$ -Lactonen ab dem Neunring die trans-Konfiguration überwiegt<sup>5</sup>). Durch Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektren vermittelt die vorliegende Studie vom  $\alpha,\beta$ -ungesättigten neungliedrigen Enollacton **5** ein erheblich genaueres Bild.

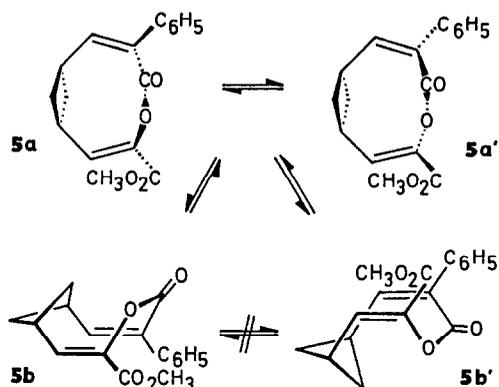
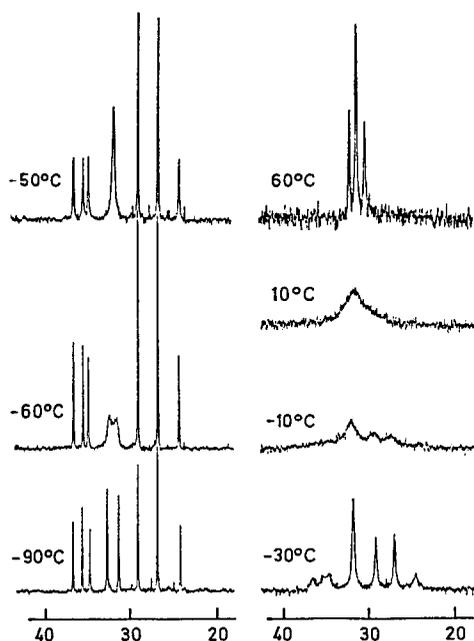


Abbildung 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale ( $\delta$ -Werte) der Vier-ring-C-Atome von **5** bei 100 MHz in Abhängigkeit von der Temperatur; Lösungsmittel bei  $-90^\circ\text{C}$   $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , sonst  $\text{CDCl}_3$ .

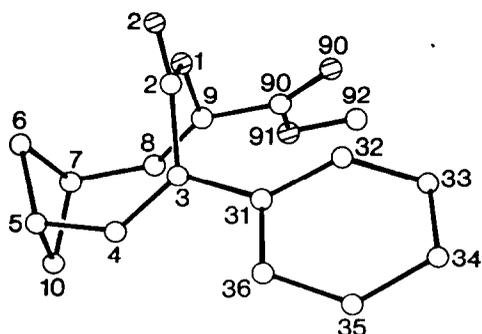


Abbildung 2. Struktur von **5b'** ohne Wasserstoff und mit der kristallographischen Benennung der Atome. Die Verbindung kristallisiert triklin:  $P\bar{1}$ ,  $a = 909.4(2)$ ,  $b = 956.0(2)$ ,  $c = 903.9(2)$  pm,  $\alpha = 74.87(2)^\circ$ ,  $\beta = 108.42(2)^\circ$ ,  $\gamma = 105.50(2)^\circ$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

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

Tabelle 1. IR- (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) und NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz) der Verbindungen **2b**, **5** und **6**.

**2b**: IR: 1730, 1718 (C=O), 1658 (C=C). -  $^1\text{H}$ -NMR (45  $^\circ\text{C}$ ): 2.08 (dt,  $\underline{J}_{11,11}=14.7$ ,  $\underline{J}_{5,11\text{syn}}=\underline{J}_{8,11\text{syn}}=2.0$ ; 11-H<sub>syn</sub>), 2.50 (dt,  $\underline{J}_{5,11\text{anti}}=\underline{J}_{8,11\text{anti}}=10.2$ ; 11-H<sub>anti</sub>), 3.50 und 3.78 (jeweils ddq; 5-H, 8-H), 3.73 (s; OCH<sub>3</sub>), 5.59 und 5.83 (jeweils dt,  $\underline{J}_{6,7}=5.5$ ,  $\underline{J}_{5,6}=\underline{J}_{5,7}=\underline{J}_{6,8}=\underline{J}_{7,8}=2.2$ ; 6-H, 7-H), 6.63 (d;  $\underline{J}=8.3$ ) und 6.91 (d;  $\underline{J}=8.1$ ) (4-H, 9-H), 7.25-7.48 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). -  $^{13}\text{C}$ -NMR: 33.79 (t; C-11), 43.41 und 46.48 (jeweils d; C-5, C-8), 52.16 (q; OCH<sub>3</sub>), 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; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 166.69 (C-2).

5: IR: 1747, 1723 (C=O), 1652 (C=C). - <sup>1</sup>H-NMR (60 °C): 2.48 (br. pseudod; 6,10-H<sub>syn</sub>), 2.77 (pseudo dt, Dublettlinienabstand 13.3, J<sub>5,6anti</sub>=J<sub>6anti,7</sub>=9.6; 6,10-H<sub>anti</sub>), 3.05 (tdtd, J<sub>4</sub> oder J<sub>8</sub>=7.4, J<sub>6syn</sub>=3.8; J<sub>5,7</sub>=1.0) und 3.27 (tdtd, J<sub>8</sub> oder J<sub>4</sub>=8.0, J<sub>6syn</sub>=4.3) (5-H, 7-H), 3.72 (s; OCH<sub>3</sub>), 6.57 (d) und 6.89 (d) (4-H, 8-H), 7.27 (p-H), 7.32 (m-H), 7.48 (o-H). - <sup>13</sup>C-NMR (60 °C): 30.20 und 32.14 (jeweils d; C-5, C-7), 31.26 (t; C-6,10), 52.13 (q; OCH<sub>3</sub>), 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; CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 168.49 (s; C-2).

6: IR (KBr): 1746 (C=O). - <sup>1</sup>H-NMR: 0.07 (dd, J<sub>6syn,8syn</sub>=10.6, J<sub>8,8</sub>=7.3; 8-H<sub>syn</sub>), 1.37 (dq, J<sub>4a,8anti</sub>=J<sub>5,8anti</sub>=J<sub>7,8anti</sub>=2.5; 8-H<sub>anti</sub>), 1.41 (dd, J<sub>6,6</sub>=6.7; 6-H<sub>syn</sub>), 1.95 (dt, J<sub>5,6anti</sub>=J<sub>6anti,7</sub>=2.8; 6-H<sub>anti</sub>), 2.66 (dtd, J<sub>5,7</sub>=6.4; J<sub>4a,5</sub>=1.1; 5-H), 3.28 (dt; 7-H), 3.32 (br.d; J<sub>4,4a</sub>=7.1; 4a-H), 4.44 (d; 4-H); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 7.04 (2 H), 7.17-7.26 (3 H), 7.29-7.47 (3 H), 7.64 (2 H). - <sup>13</sup>C-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); C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: 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- $\alpha$ -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 (SiO<sub>2</sub>, 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)