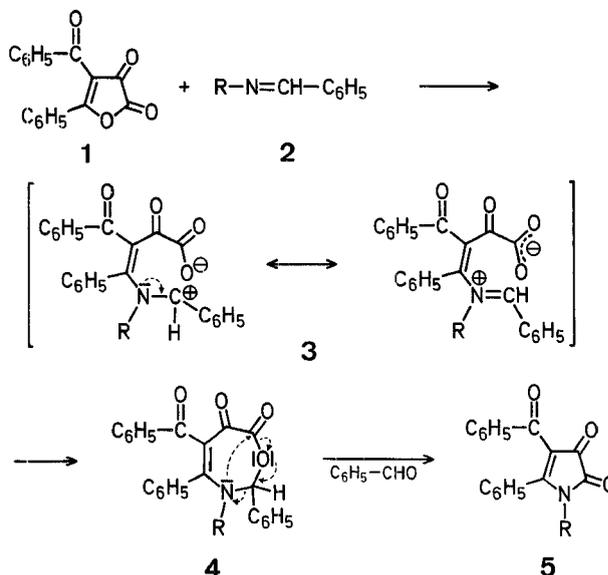


Im Gegensatz zu den Reaktionen von **1** mit *N*-Arylphenylmethaniminen ist es bei den Reaktionen mit den *N*-Alkyl-Derivaten **2** möglich, relativ instabile primäre Additionsprodukte abzufangen, die als 3-Alkyl-5-benzoyl-6,7-dioxo-2,4-diphenyl-2,3,6,7-tetrahydro-1,3-oxazepine (**4**) identifiziert werden konnten [C=O-Absorptionsbanden im I.R.-Spektrum bei $\nu = 1785\text{--}1790$ bzw. $1680\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$; im $^1\text{H-N.M.R.}$ -Spektrum Singulett des Protons an C-2 bei $\delta = 8.1\text{ ppm}$].



Die 7-Ring-Lactone **4** wandeln sich bereits bei 20° innerhalb 7–14 Tagen unter Abspaltung von Benzaldehyd fast quantitativ in 1-Alkyl-2,3-dioxo-2,3-dihydropyrrole (**5**) um; bei Temperaturen unterhalb -25° erweisen sich die Verbindungen **4** dagegen als beständig. Aufgrund der großen Empfindlichkeit von **4** gegenüber Lösungsmitteln und Temperaturerhöhung war die Aufnahme von Massen- und $^{13}\text{C-N.M.R.}$ -Spektren nicht möglich.

Das Auffinden der Verbindungen **4** ermöglicht die Formulierung des Reaktionsmechanismus. Primär sollte die Schiffsbasis **2** an C-5 des Furan-Ringes von **1** angreifen; in einem weiteren Reaktionsschritt müßte sich der Lacton-Ring unter Bildung der dipolaren ionischen Zwischenstufe **3** öffnen und dann Cyclisierung zu **4** eintreten. Abspaltung von Benzaldehyd aus **4** führt unter Ringverengung zu **5**. Würde der nucleophile Angriff des Azomethins **2** an C-2 von **1** stattfinden, so ließe sich nach Recyclisierung aus der Struktur des gebildeten 7-Ring-Lactams die C=O-Absorption von $\delta = 1790\text{ cm}^{-1}$ nicht erklären.

Der zur Bildung von **4** führende Reaktionsschritt steht im Einklang mit dem von Gompper^{5,6} und anderen Autoren⁷ entworfenen Schema der polaren Zweistufen-Cycloaddition. Als Voraussetzung für die genannte Reaktion von Mehrfachbindungssystemen mit 5-Ring-Heterocyclen unter Ringverengung wird die Stabilisierungsmöglichkeit der dabei auftretenden und nicht in Konjugation stehenden Ladungen an den dipolaren Zwischenstufen (im vorliegenden Fall die Verbindung **3**) verlangt. Diese Forderung ist am Beispiel der formulierten Zwischenstufe **3** erfüllt.

Die I.R.-Spektren wurden mit einem Gerät Perkin-Elmer 421 aufgenommen, die $^1\text{H-N.M.R.}$ -Spektren mit einem Gerät Varian A-60A, TMS als innerer Standard.

3-Alkyl-5-benzoyl-6,7-dioxo-2,4-diphenyl-2,3,6,7-tetrahydro-1,3-oxazepine (4); allgemeine Herstellungsvorschrift:
4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran (**1**; Mol. Gew.

Synthese von Heterocyclen; 193¹. Reaktionen von cyclischen Oxalyl-Verbindungen; 16². Cycloadditionen von Iminen an 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran unter Ringerweiterung

W. OTT

Institut für Organische Chemie der Universität Graz, A-8010 Graz

Die Reaktion von 4-Benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydrofuran (**1**) mit Schiffsbasen vom Typ des Benzylidenanilins verläuft unter nucleophilem Angriff des Azomethins an **1**, Abspaltung von Benzaldehyd und Bildung von 2,3-Dioxo-2,3-dihydropyrrolen³. Wir haben nun die Reaktion von **1** mit den *N*-Alkyl-Verbindungen **2** (*N*-Alkylphenylmethanimine) untersucht.

Tabelle 1. 3-Alkyl-5-benzoyl-6,7-dioxo-2,4-diphenyl-2,3,6,7-tetrahydro-1,3-oxazepine (**4**) aus den Lactonen **1**

4	R	Ausbeute [%]	F	I.R. (KBr) ν_{\max} [cm^{-1}]	$^1\text{H-N.M.R. (CDCl}_3)$ δ [ppm]	Bruttoformel ^a
a	CH ₃	98	108°	1785, 1685	3.4 (s, 3H); 7.1–7.9 (m, 15H); 8.1 (s, 1H)	C ₂₅ H ₁₉ NO ₄ (397.4)
b	C ₂ H ₅	97	105°	1785, 1680	1.25 (t, 3H); 3.57 (q, 2H); 7.1–7.9 (m, 15H); 8.1 (s, 1H)	C ₂₆ H ₂₁ NO ₄ (411.5)
c	<i>n</i> -C ₃ H ₇	93	93°	1790, 1690	0.94 (t, 3H); 1.6 (sext., 2H); 3.52 (t, 2H); 7.1–7.9 (m, 15H); 8.1 (s, 1H)	C ₂₇ H ₂₃ NO ₄ (425.5)
d	<i>n</i> -C ₄ H ₉	90	84°	1785, 1690	0.92 (t, 3H); 1.1–1.8 (m, 4H); 3.55 (t, 2H); 7.1–7.9 (m, 15H); 8.1 (s, 1H)	C ₂₈ H ₂₅ NO ₄ (439.5)

^a Die Zersetzlichkeit der Verbindungen **4** gestattete nur die N-Analysen, die sofort nach Isolierung im hiesigen Institut durchgeführt wurden; Fehlergrenze: ± 0.29 .

Tabelle 2. 1-Alkyl-4-benzoyl-2,3-dioxo-5-phenyl-2,3-dihydropyrrole (**5**) aus den Verbindungen **4**

5	R	Ausbeute [%]	F	I.R. (KBr) ν_{\max} [cm^{-1}]	$^1\text{H-N.M.R. (CDCl}_3)$ δ [ppm]	Bruttoformel ^a
a	CH ₃	97	199°	1760, 1700, 1640	3.1 (s, 3H); 7.1–7.7 (m, 10H)	C ₁₈ H ₁₃ NO ₃ (291.3)
b	C ₂ H ₅	94	195°	1760, 1710, 1635	1.1 (t, 3H); 3.58 (q, 2H); 7.1–7.7 (m, 10H)	C ₁₉ H ₁₅ NO ₃ (305.3)
c	<i>n</i> -C ₃ H ₇	96	150°	1760, 1710, 1635	0.8 (t, 3H); 1.4 (sext., 2H); 3.5 (t, 2H); 7.1–7.7 (m, 10H)	C ₂₀ H ₁₇ NO ₃ (319.4)
d	<i>n</i> -C ₄ H ₉	96	144°	1755, 1710, 1645	0.65–1.6 (m, 7H); 3.5 (t, 2H); 7.1–7.7 (m, 10H)	C ₂₁ H ₁₉ NO ₃ (321.4)

^a Die Elementaranalysen stimmten ausreichend mit den berechneten Werten überein: C, ± 0.26 ; H, ± 0.14 ; N, ± 0.17 .

278.2) wird mit der Schiffschen Base **2** im Molverhältnis 1:4 versetzt. Unter mäßiger Wärmeentwicklung geht **1** in Lösung. Das nach kurzer Zeit wiederum erstarrte Reaktionsgemisch wird mit Äther versetzt, durchgerieben; die gelben Kristalle (**4**) werden abgesaugt und gut mit Äther gewaschen.

1-Alkyl-2,3-dioxo-2,3-dihydropyrrole (5); allgemeine Herstellungsverfahren:

In einem mit Trockenrohr verschlossenen Kolben wird die Verbindung **4** bei 20–25° sich selbst überlassen. Nachdem das Reaktionsgemisch eine tiefrote Farbe angenommen hat (Reaktionsdauer bis zu 20 d), wäscht man mit Äther frei von Benzaldehyd und kristallisiert aus Benzol um. Man erhält rot-orange Nadeln.

Eingang: 15. März 1976

¹ 192. Mitteilung: W. Ott, E. Ziegler, G. Kollenz, *Synthesis* **1976**, 477.

² 15. Mitteilung: W. Ott, E. Ziegler, G. Kollenz, *Synthesis* **1976**, 477.

³ W. Ott, G. Kollenz, E. Ziegler, *Synthesis* **1975**, 433.

⁴ E. Ziegler, M. Eder, C. Beleggratis, E. Prewedourakis, *Monatsh. Chem.* **98**, 2249 (1967).

⁵ R. Gompper, J. Stetter, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 233.

⁶ R. Gompper, *Angew. Chem.* **81**, 348 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 312 (1969).

⁷ K. Burger, A. Meffert, J. Linder, P. Hagn, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3223.