

mit Nickelperchlorat direkt zum Nickelkomplex **3b** umgesetzt (Gesamtausbeute **3a** → **3b**: 80%), dessen Recyclisierung unter den Bedingungen der McMurry-Reaktion^[10] gelang. Bei der Reaktion von **3b** mit TiCl₃/Zn in Dioxan bei Raumtemperatur entstand zunächst eine zitronengelbe Verbindung (41% Ausbeute), deren Struktur **4** aufgrund spektroskopischer Daten zugeordnet werden konnte. Führt man den Versuch bei 100°C durch, so erhält man in 43% Ausbeute Perchlorato-7-des(carboxymethyl)-7,8-didehydro-nickelobyrynsäure-hexamethylester **2b**, dessen Struktur durch Vergleich mit den spektroskopischen Daten von **2a** (UV/VIS; IR; FAB-MS; ¹H- und ¹³C-NMR) belegt ist (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften der Verbindung **2b**.

UV/VIS (CH ₃ OH): λ _{max} [nm] (logε): 529 (4.05), 458 (sh), 392 (3.43), 337 (4.41), 262 (4.14)
IR (CHCl ₃): ν [cm ⁻¹] (Auswahl): 3020 (CH), 2945 (CH), 1730 (Ester-C=O), 1610, 1570, 1480
CD (CH ₃ OH): λ _{max} [nm] (Θ [°]): 264 (-89 803), 295 (0), 336 (110 284), 359 (0), 397 (-12 603), 436 (0), 530 (-15 755), 597 (0)
FAB-MS (Glycerin): m/z (%) (Auswahl): 962 (100 (M+1) ⁺), 945 (21), 934 (15), 918 (10), 903 (12), 887 (17), 872 (14), 859 (10), 844 (10)
¹ H-NMR (360.13 MHz, CDCl ₃ , TMS int.): δ-Werte, J [Hz]: 6.62 (s, 1 H, H-10); 4.54 (d, 1 H, J=10, H-19); 4.08 (d, 1 H, J=8.4); 3.77, 3.72, 3.71, 3.67 (6 H), 3.60 (alle s, 18 H, 6 × OCH ₃); 3.36, 3.12 (2 H), 2.90 (alle m, 4 H, H-3, -13, -18 und H _D -8 ²); 2.73 (s, 3 H, CH ₃ -C7); 2.52 (s, 3 H, CH ₃ -C5); 2.43 (s, 3 H, CH ₃ -C15); 1.59, 1.54, 1.43, 1.38, 1.28 (alle s, 15 H, CH ₃ -C1, -C2, -C17, α-C12, β-C12); 2.9-1.6 (Seitenketten-CH ₂ -Gruppen)
¹³ C-NMR (90.56 MHz, CDCl ₃ , TMS int.): δ-Werte, J [Hz]: 174.44, 172.84, 172.79, 172.52 (2 C), 172.22, 171.95, 171.87, 171.36 (alle s, C4, C11, C16 und 6 × Ester-C=O); 163.96 (s, C9); 156.83 (s, C6); 152.27 (s, C14); 143.67 (s, C7); 142.84 (s, C8); 113.82 (s, C5); 106.12 (s, C15); 92.39 (d, C10); 85.32 (s, C1); 75.88 (d, C19); 58.15 (s, C17); 55.97 (d, C3); 53.41 (d, C13); 52.41, 52.01 (2 C), 51.93, 51.87, 51.77 (alle q, 6 × OCH ₃); 47.07 (s, C12); 45.35 (s, C2); 41.71 (t, C2 ¹); 39.92 (d, C18); 34.21 (t, C8 ²); 33.54 (t, C3 ²); 32.39 (t, C17 ¹); 31.95 (q, β-CH ₃ -C12); 31.41 (t, C18 ¹); 30.92 (t, C13 ²); 29.79 (t, C17 ²); 25.82 (t, C13 ¹); 25.19 (t, C3 ¹); 25.19 (q, CH ₃ -C1); 20.63 (q, α-CH ₃ -C12); 19.98 (t, C8 ¹); 19.47 (q, CH ₃ -C17); 17.53 (q, CH ₃ -C7); 17.23 (q, CH ₃ -C2); 16.48 (q, CH ₃ -C5); 15.59 (q, CH ₃ -C15)

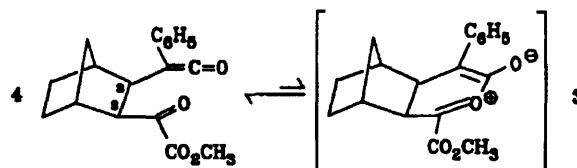
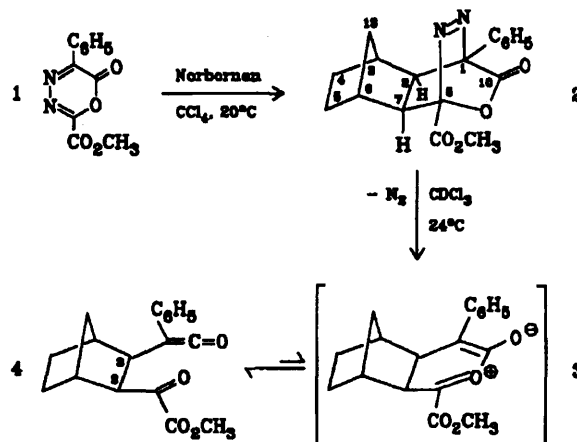
Eingegangen am 30. Mai,
ergänzt am 18. Juli 1985 [Z 1321]

Primäraddukt, γ-Ketoketen und einige Folgeprodukte der Reaktion von 6-Oxo-5-phenyl-1,3,4-oxadiazin-2-carbonsäure-methylester mit Norbornen**

Von Manfred Christl*, Ulrike Lanzendörfer,
Maria M. Grötsch und Joachim Hegmann

2,5-Diaryl-1,3,4-oxadiazin-6-one reagieren mit aktivierten Olefinen unter Diels-Alder-Addition^[1]. Die überraschend schnell verlaufende Stickstoffeliminierung aus den Primäraddukten des Typs **2** haben wir mit einer Diels-Alder-Cycloreversion zu Dihydropyrylium-2-olaten des Typs **3** erklärt^[1c], die ebenso wie die Primäraddukte nicht nachgewiesen werden konnten und die mit den häufig beobachteten γ-Ketoketen des Typs **4** im Gleichgewicht stehen dürften. Die isolierten Produkte leiten sich je nach Art des verwendeten Olefins entweder von den zu **3** oder zu **4** analogen Stufen ab. Wir berichten jetzt über das erste isolierbare Primäraddukt (**2**) sowie über unerwartete Reaktionen des Systems **3** ⇌ **4**.

Nach dem Verfahren von Steglich et al.^[2] für die Diphenylverbindung bereiteten wir den Titelheterocyclus **1** aus Phenylglyoxylsäure und Oxalsäure-methylester-hydrazid. Daß **1** erheblich reaktiver als die Diphenylverbindung^[1a,c] ist, zeigte sich an der in Tetrachlormethan schon bei 20°C erfolgenden Aufnahme von Norbornen, wobei **2** auskristallisierte. Diesem Umstand ist es zu verdanken, daß eine derartige Verbindung mit zwei sich in Cycloreversionen sehr leicht ablösenden Gruppen (N₂ und CO₂) erstmals isoliert werden konnte, denn in CDCl₃-Lösung verlor **2** bei 24°C mit einer Halbwertszeit von ca. 1 h Stickstoff. Aus mechanistischen Gründen müßte dem in Lösung stabilen Endprodukt **4** die Zwischenstufe **3** vorgelagert sein^[1c].



Das γ-Ketoketen **4**, das als Tri- oder Tetrachlormethanolösung bei den folgenden Umsetzungen verwendet wurde, beeindruckt durch seine vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten. Trockener Chlorwasserstoff brachte, wohl durch 1,4-Addition an die Zwischenstufe **3**, ein einheitliches chlor-substituiertes Lacton **5** hervor, das durch Erhitzen mit CH₃OH/H₂SO₄ in den Ketobisester **6** überging.

- [1] a) A. Fischli, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 79 (1967) 865; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 866; b) Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löfliger, R. Keese, K. Müller, A. Eschenmoser, *ibid.* 8 (1969) 301 bzw. 8 (1969) 343.
- [2] a) B. Dresow, G. Schlingmann, L. Ernst, V. B. Koppenhagen, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 7637; b) V. B. Koppenhagen, E. Warmuth, G. Schlingmann, B. Dresow in B. Zagalak, W. Friedrich (Hrsg.): *Vitamin B₁₂*, de Gruyter, Berlin 1979, S. 635, zit. Lit.
- [3] a) K. H. Fantes, J. E. Page, L. F. J. Parker, E. L. Smith, *Proc. R. Soc. London B* 136 (1949) 592; b) R. R. Baldwin, J. R. Lowry, R. V. Harrington, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4968; c) R. N. Boos, C. Rosenblum, D. T. Woodbury, *ibid.* 73 (1951) 5446; d) H. Diehl, A. Voigt, *Iowa State Coll. J. Sci.* 32 (1958) 471; e) A. Nath, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 90; f) vgl. jedoch A. Nath, US-Pat. 3936440 (1976).
- [4] R.-P. Hinze, H. M. Schiebel, H. Laas, K. P. Heise, A. Gossauer, H. H. Inhoffen, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 811.
- [5] R.-P. Hinze, D. Wullbrandt, H. H. Inhoffen, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 821.
- [6] Dicyano-7-des(carboxymethyl)-7,8-didehydro-cobyrynsäure-hexamethylester.
- [7] L. Ernst, G. Holze, H. H. Inhoffen, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 198.
- [8] B. Krätler, R. Stepánek, G. Holze, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 44.
- [9] a) A. R. Battersby, K. Jones, R. J. Snow, *Angew. Chem.* 95 (1983) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 734; b) N. J. Lewis, A. Pfaltz, A. Eschenmoser, *ibid.* 95 (1983) 743 bzw. 22 (1983) 735; c) N. J. Lewis, R. Nussberger, B. Krätler, A. Eschenmoser, *ibid.* 95 (1983) 744 bzw. 22 (1983) 736.
- [10] a) J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 281; b) T. Mukaiyama, *Angew. Chem.* 89 (1977) 858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 817.

* Prof. Dr. M. Christl, Dr. U. Lanzendörfer, Dipl.-Chem. M. M. Grötsch, Dipl.-Chem. J. Hegmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

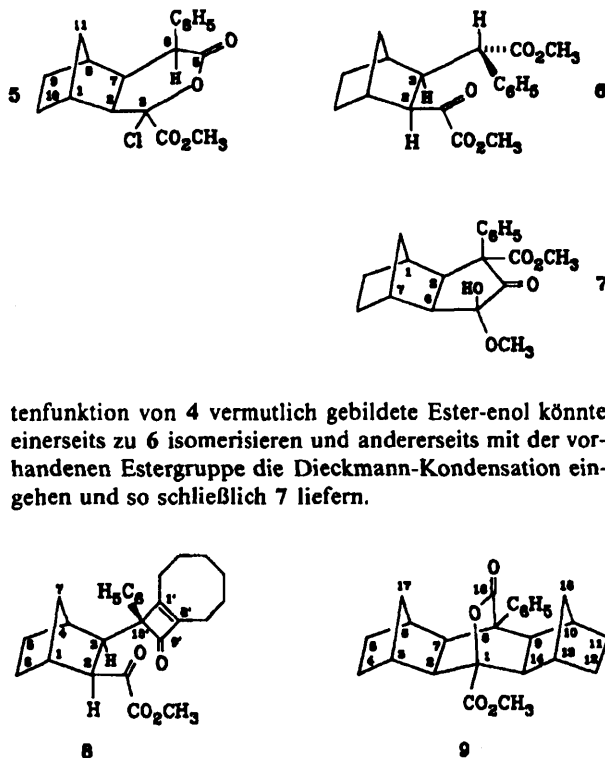
** Cycloadditionen von 1,3,4-Oxadiazin-6-onen (4,5-Diaza-α-pyrenon), 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 3. Mitteilung: [1c].

Tabelle 1. Ausgewählte Daten von 1, 2 und 4 bis 9 [a]: IR [cm⁻¹], NMR (CDCl₃); δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz).

- 1: 54% Ausbeute über zwei Stufen, orangefelbe Kristalle, Fp = 125–126°C. – IR (KBr): 1782, 1745 (C=O)
- 2: 66% Ausbeute, farblose Kristalle, Fp = 105°C (Zers.). – IR (KBr): 1780, 1750 (C=O). – UV (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 376 \text{ nm}$ ($\epsilon \approx 50$). – ¹H-NMR: 0.76, 1.30 (jeweils br. d, $J = 11.8$; 13-H₂); 1.06, 1.22 (jeweils dddd, $J = 12.5, 8.7, 4.3, 2.5$; 4_{endo,5,endo}-H); 1.43, 1.59 (jeweils tt, $J = 12.5, 4.3$; 4_{endo,5,exo}-H); 2.06, 2.65 (jeweils br. d, $J = 4.3$; 3,6-H); 2.40, 2.70 (jeweils d, $J = 8.4$; 2,7-H); 4.13 (s; CH₃); C₆H₅: 7.51 (p-H), 7.59 (m-H), 8.00 (o-H)
- 4: IR (CCl₄, gelbe Lösung): 2105 (C=C=O); 1730 (C=O). – ¹H-NMR: 3.10, 3.92 (jeweils dd, $J = 8.9, 1.5$; 2,3-H); 3.33 (s; CH₃) [b]
- 5: 90% Ausbeute (bezogen auf 1), farblose Kristalle, Fp = 153°C. – IR (KBr): 1757, 1780 (C=O). – ¹H-NMR: 2.57 (td, $J = 8.5, 1.4$; 7-H); 2.82 (br. d, $J = 8.6$; 2-H); 3.96 (s, CH₃); 4.96 (d, $J = 8.4$; 6-H) [b]. – ¹³C-NMR: 28.40, 30.49, 33.64 (jeweils t; C-9,10,11); 38.49, 42.19, 45.65, 46.31, 51.38 (jeweils d; C-1,2,6,7,8); 53.83 (q; CH₃); 96.15 (s; C-3); 165.73, 168.79 (jeweils s; C-5, CO₂CH₃); C₆H₅: 127.60 (d; p-C); 128.29, 130.18 (jeweils d; o,m-C); 134.67 (ipso-C)
- 6: 83% Ausbeute (bezogen auf 5), farblose Kristalle, Fp = 118–120°C. – IR (KBr): 1745, 1732, 1720 (C=O). – ¹H-NMR: 3.00 (ddd, $J = 12.3, 9.2, 1.5$; 3-H); 3.39, 3.63 (jeweils s; 2CH₃); 3.60 (br. d, $J = 9.2$; 2-H); 3.62 (d, $J = 12.3$; CHC₆H₅) [b]
- 7: 17% Ausbeute (bezogen auf 1), farblose Kristalle, Fp = 111–112°C. – IR (KBr): 3480 (OH); 1742, 1710 (C=O). – ¹H-NMR: 2.73, 2.86 (jeweils br. d, $J = 8.5$; 2,6-H); 3.24, 3.56 (jeweils s; 2CH₃); 3.99 (br. s; OH) [b]
- 8: 36% Ausbeute (bezogen auf 1), farblose Kristalle, Fp = 123–125°C. – IR (KBr): 1618 (C=C); 1728, 1751 (C=O). – ¹H-NMR: 1.24, 2.10 (jeweils dquint, $J = 10.5, 1.5$; 7-H₂); 1.30–1.48 (m; 2H); 1.56–1.78 (m; 8H); 2.02 (m; 2H); 2.21 (br. s; 1H); 2.29 (br. s; 1H); 2.34 (m; 2H); 3.09 (m; 2H); 3.14, 3.76 (jeweils dd, $J = 9.5, 1.5$; 2,3-H); 3.49 (s; CH₃); 7.12–7.26 (m; C₆H₅). – ¹³C-NMR: 21.23, 24.59, 24.72, 25.59, 26.78, 29.06, 31.03, 31.24, 36.64 (jeweils t; C-5,6,7,2',3',4',5',6',7'); 38.34, 42.85, 51.13, 52.98 (jeweils d; C-1,2,3,4); 52.44 (q; CH₃); 76.46 (s, C-10'); 150.16, 160.70 (jeweils s; C-1',8'); 179.47, 193.08, 196.03 (jeweils s; C-9', CO–CO₂CH₃); C₆H₅: 126.59, 128.45 (jeweils d; o,m-C); 126.75 (d; p-C); 140.86 (s; ipso-C)
- 9: 50% Ausbeute (bezogen auf 1), farblose Nadeln, Fp = 285°C. – IR (KBr): 1752 (mehrere Schultern, C=O). – ¹H-NMR [c]: 0.97, 1.78 (jeweils br. d; $J = 11.5$; 17,18-H₂); 1.11, 1.26 (jeweils m; 4,5,11,12-H_{endo}); 1.43–1.58 (m; 4,5,11,12-H_{exo}); 2.22 (br. s; 3,6,10,13-H); 2.36, 2.38 (br. AB-Spektrum, $J = 9.0$; 2,7,9,14-H); 3.96 (s, CH₃); C₆H₅: 7.30–7.40 (m; 2H); 7.40–7.50 (m, 2H); 7.97 (br. d; 1o-H). – ¹³C-NMR [c]: 29.89 (Doppelbande), 34.00 (jeweils t; C-4,5,11,12,17,18); 37.82, 38.46, 49.78, 53.06 (jeweils d; C-2,3,6,7,9,10,13,14); 50.23 (s; C-8); 53.23 (q; CH₃); 85.45 (s; C-1); 170.47, 174.34 (jeweils s; C-16, CO₂CH₃); C₆H₅: 125.85, 126.90, 127.28, 128.15, 131.86 (jeweils d; 2o-C, 2m-C, p-C), 136.70 (s; ipso-C)

[a] Korrekte Elementaranalysen und Massenspektren liegen für 1, 2, 5–9 vor. Bei 4 wurde die Isolierung aus der Lösung nicht versucht. [b] Die chemischen Verschiebungen variieren, doch gleichen die Multiplizitäten der weiteren Signale denen der entsprechenden Signale von 2. [c] Messung bei –50°C, weil die eingeschränkte Drehbarkeit der Phenylgruppe bei 20°C stark verbreiterte Phenylsignale verursacht.

Methanol wandelte 4 in ein Gemisch um, das wegen der Zahl der OCH₃-Signale im ¹H-NMR-Spektrum aus sechs mengenmäßig wichtigen Komponenten bestehen muß. Bisher konnten wir nur 6 (Anteil 10%) und das 1,2-Cyclopendantion-Derivat 7 (Anteil 21%) identifizieren. 7 kristallisierte beim Behandeln des Gemisches mit CH₃OH/H₂O; seine Natur ergab sich erst durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[3]. Das durch Anlagerung von Methanol an die Ke-



tenfunktion von 4 vermutlich gebildete Ester-enol könnte einerseits zu 6 isomerisieren und andererseits mit der vorhandenen Estergruppe die Dieckmann-Kondensation eingehen und so schließlich 7 liefern.

Cyclooctin bevorzugte die Keteneinheit von 4 und erbrachte in einer [2+2]-Cycloaddition das durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[3] gesicherte Cyclobutenon 8. Dagegen isolierten wir nach zwölfstägigem Erhitzen von 4 mit Norbornen im Überschuß auf 60°C das symmetrische gesättigte δ -Lacton 9. Wahrscheinlich fängt das bekannt träge Ketenophil Norbornen^[4] das Heterodien 3 aus dem Gleichgewicht 3 \rightleftharpoons 4 im Sinne einer bisher unbekannt Variante der Diels-Alder-Addition ab. – Einige physikalische Daten der Verbindungen 1, 2 und 4 bis 9 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Eingegangen am 13. Juni,
in veränderter Fassung am 2. August 1985 [Z 1348]

- [1] a) M. Christl, U. Lanzendörfer, S. Freund, *Angew. Chem.* 93 (1981) 686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 674; b) M. Christl, U. Lanzendörfer, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 353; c) M. Christl, U. Lanzendörfer, J. Hegmann, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2940.
- [2] W. Steglich, E. Buschmann, G. Gansen, L. Wilschowitz, *Synthesis* 1977, 252.
- [3] Wir danken Frau E.-M. Peters, Herrn Dr. K. Peters und Herrn Prof. H. G. von Schnering, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80, für die Röntgen-Strukturanalysen. Die Strukturdaten werden an anderer Stelle publiziert.
- [4] R. Huisgen, L. A. Feiler, P. Otto, *Chem. Ber.* 102 (1969) 3444.