

Diester (*1'*) isomerenfrei synthetisiert und charakterisiert. In Tabelle 2 sind die Daten der dargestellten Verbindungen zusammengefaßt.

Tabelle 2. Neue Verbindungen.

Verb.	R ¹	R ³ oder R ⁴	Fp (°C) Kp (°C/Torr)	Ausb. (%)	IR (cm ⁻¹)
(2'e)	C(CH ₃) ₃	CN	179	57	3175, 2185, 1600 [a]
(3a)	C(CH ₃) ₃	COOCH ₃	96/12	95	1730, 1620 [b]
(3c)	C ₆ H ₅	COOCH ₃	99/0.3	90	1740, 1620 [b]
(3e)	C(CH ₃) ₃	CN	47–48	15	2230, 1630 [a]
(5f)	C(CH ₃) ₃	COOCH ₃	57; 98/12	80	1735, 1620 [c]
(6a)	C(CH ₃) ₃	COOH	162–163	95	3100–2750, 1710, 1620 [a]
(6b)	C ₆ H ₅	COOH	134	90	3125–2700, 1715, 1615 [a]
(7)	C ₆ H ₅	H	66	85	1610 [a]

Aufnahmen [a] in KBr, [b] als Film, [c] in CHCl₃ mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

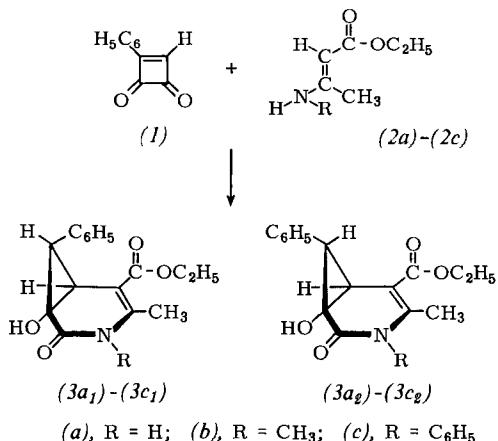
Eingegangen am 5. Juli 1971 [Z 461 b]

- [1] Reaktionen von 4,5-Dihydro-1,3,5-oxazaphosph(v)olen mit Alkinen und Alkenen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: K. Burger u. J. Fehn, Angew. Chem. 84, 761 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).
- [2] K. Burger, J. Fehn u. E. Moll, Chem. Ber. 104, 1826 (1971).
- [3] R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm u. H. Wagenhofer, Angew. Chem. 74, 31 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 50 (1962).
- [4] R. Huisgen u. R. Raab, Tetrahedron Lett. 1966, 649.
- [5] R. Huisgen, Helv. Chim. Acta 50, 2421 (1967).
- [6] A. Padwa u. J. Smolanoff, J. Amer. Chem. Soc. 93, 548 (1971).
- [7] K. Burger u. E. Burgis, Liebigs Ann. Chem. 741, 39 (1970).

Synthese und Reaktionen von 1-Hydroxy-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en-2-onen^{[1][**]}

Von Walter Ried und Friedrich Bätz^[*]

Phenylcyclobutendion und Enamine reagieren zu substituierten 3-Hydroxy-2-pyridonen (*4*)^[2] über Zwischenprodukte, deren Struktur im folgenden geklärt wird. Die aus Phenylcyclobutendion (*1*) und substituierten β-Aminocrotonsäureestern (*2a*)–(*2c*) in Benzol erhältlichen 1:1-Addukte^[2] erweisen sich als 1-Hydroxy-4-methyl-2-oxo-7-phenyl-3-aza-bicyclo[4.1.0]hept-4-en-5-carbonsäureester (*3a*)–(*3c*) unterschiedlicher Konfiguration, die NMR-spektroskopisch ermittelt wurde.



[*] Prof. Dr. W. Ried und Dipl.-Chem. F. Bätz
Institut für Organische Chemie der Universität
6 Frankfurt (Main), Robert-Mayer-Straße 7–9

[**] Reaktionen mit Cyclobutendionen, 22. Mitteilung. – 21. Mitteilung: W. Ried u. H. Kohl, Chem. Ber., im Druck.

IR-Spektren (KBr): (*3a*): ν(OH) und/oder ν(NH)=3480, 3220, 3100, 2980 cm⁻¹, ν(C=O)=1700–1680 cm⁻¹ (Lactam und α, β-ungesättigter Ester); (*3b*) und (*3c*):

ν(OH)≈3300 cm⁻¹; ν(C=O)=1720 und ≈1650 cm⁻¹. ¹H-NMR-Spektren (vgl. auch Tabelle): (*3a*) (in CDCl₃ und [D₆]-DMSO, TMS intern): neben den erwarteten Signalen tritt ein AB-System mit τ_A=7.09 und τ=8.01 ppm auf (J_{AB}=6.3 Hz). (*3b*) (in CDCl₃ mit einer etwas größeren Menge Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Standard): schwach aufgespaltenes AB-System (J_{AB}=10.2 Hz). (*3c*) (in CDCl₃ gegen TMS): schwach aufgespaltenes AB-System um τ_{AB}=6.82 ppm (τ_A=6.76, τ_B=6.88 ppm (berechnete Werte), J_{AB}10.2 Hz).

Aus den Kopplungskonstanten können die Konfigurationen abgeleitet werden. (*3a*) liegt demnach als (*3a*₂) vor (J_{trans}=5–7 Hz^[3]), (*3b*) und (*3c*) fallen als (*3b*₁) bzw. (*3c*₁) an (J_{cis}=9–11 Hz^[3]). (*cis* und *trans* beziehen sich auf die Anordnung der H-Atome im Cyclopropan-Ring.)

Neben (*3a*₂), (*3b*₁) und (*3c*₁) ist auch (*3b*₂) zugänglich. Es kann aus der Mutterlauge des Reaktionsansatzes von (*3b*₁) durch chromatographische Trennung an Kieselgel mit Methylenchlorid als Fließmittel in etwa 2-proz. Ausbeute isoliert werden. (*3b*₂) wird in ca. 25-proz. Ausbeute erhalten, wenn die Reaktion von (*1*) mit (*2b*) in mit trockenem HCl gesättigtem Dioxan durchgeführt wird.

Der Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von (*3a*₂), (*3b*₂) und (*3b*₁) kann als weiterer Beweis für die angegebenen Strukturen betrachtet werden (vgl. Tabelle). Bei (*3a*₂) erscheint das Signal e' für das *endo*-ständige Proton aufgrund von Ringstrom-Effekten bei relativ hoher Feldstärke (vgl. ¹H-NMR-Spektrum von 2,5-Diphenyl-3,4-diazanorcaradien^[4]).

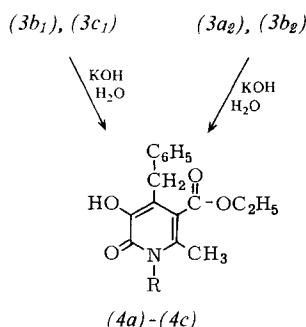
Tabelle. Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von (*3a*₂), (*3b*₂) und (*3b*₁) (τ-Werte in ppm gegen TMS).

Signal	(<i>3a</i> ₂)	(<i>3b</i> ₂)	(<i>3b</i> ₁)	Anzahl der H	Zuordnung
a	2.6–2.85	2.6–2.9	2.65–3.15	5	C ₆ H ₅
b	3.59	6.45	4.29	1	OH
c	5.82	5.79	5.68	2	O—CH ₂ —CH ₃
d	—	6.75	7.26	3	N—CH ₃
e	7.09	6.84	6.85	1	CH—CH—C ₆ H ₅
f	7.74	7.53	8.00	3	C—CH ₃
e'	8.01	8.04	6.85	1	CH—CH—C ₆ H ₅
g	8.72	8.69	8.62	3	O—CH ₂ —CH ₃

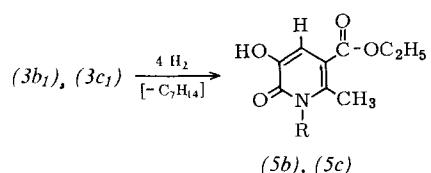
Die Signale e und e' von (*3a*₂) und (*3b*₂) erscheinen etwa bei gleicher Feldstärke. Dagegen sind bei (*3b*₁) die Signale, die auf die C_{Ring}—CH₃- sowie N—CH₃-Gruppen

zurückzuführen sind, aufgrund von Ringstrom-Effekten im Vergleich zu den entsprechenden Signalen bei (3b₂) verschoben.

Behandelt man $(3a_2)$, $(3b_2)$, $(3b_1)$ oder $(3c_1)$ mit Lauge, so lagern sich diese Verbindungen in die substi-

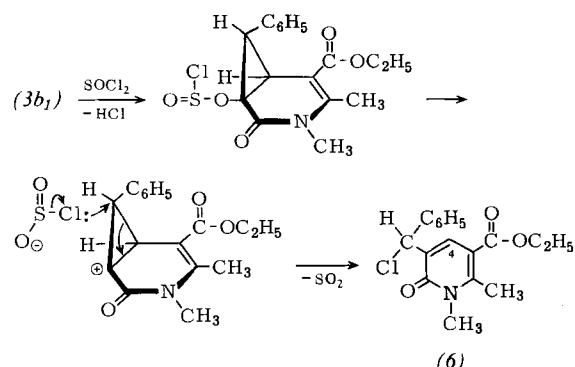


tuierten 3-Hydroxy-2-pyridone (4) um^[2]. Die Bildung der Verbindungen (4) aus den Bicyclen (3) dürfte analog der basenkatalysierten Ringöffnung von Cyclopropanolen^[5] verlaufen. Bei der katalytischen Hydrierung in Gegenwart von Platin gehen ($3b_1$) und ($3c_1$) unter Aufnahme von 4 mol Wasserstoff in die 3-Hydroxy-2-pyridone (5b) bzw. (5c) über [$(5b)$: Fp = 162–163°C,



Ausbeute $\approx 50\%$, (5c): $F_p = 184 - 185^\circ C$, Ausbeute $\approx 40\%$]. Als Strukturbeweis für (4b) und (4c) können neben den $C=O$ -Valenzschwingungsbanden bei 1650 cm^{-1} (2-Pyridon^[6, 7]) die NMR-Spektren dienen.

Setzt man (3*b*₁) mit Thionylchlorid um, so erhält man 1,6-Dimethyl-3-(α -chlorbenzyl)-5-äthoxycarbonyl-2-pyridon (6). Die Bildung von (6) könnte man über einen Sn^{IV}-artigen Angriff des Thionylchlorids erklären. Der Übergang ähnlicher Bicyclen in 2-Pyridone ist beschrieben worden^[8].



Im IR-Spektrum von (6) kann man die C=O-Valenzschwingungsbande bei 1640 cm^{-1} auf den 2-Pyridon-Anteil^[6, 7] zurückführen. Das $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\tau = 1.96\text{ ppm}$ (H-4) erscheint aufgrund von Anisotropie-Effekten des Phenylkerns sowie der Estercarbonylgruppe bei ähnlich tiefem Feld wie das entsprechende Signal des 1-Methyl-6-phenyl-3-benzyl-5-äthoxycarbonyl-2-pyridons^[9] ($\tau = 2.15\text{ ppm}$).

I-Hydroxy-3,4-dimethyl-2-oxo-7-phenyl-3-azabicyclo-[4.1.0]hept-4-en-5-carbonsäureäthylester (3b₂)

In eine Lösung von 1.58 g (0.01 mol) (1) in etwa 80 ml trockenem Dioxan wird bis zur Sättigung HCl-Gas eingeleitet. Nach Zusatz von 2.2 g (0.15 mol) (2b) wird 7 Std. bei 20°C gerührt, das entstandene Hydrochlorid abgesaugt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Durch chromatographische Trennung an Kieselgel (Woelm 0.05–0.2 mm) mit Benzol/Essigester (3:1) als Fließmittel kann nach einer Vorfraktion eine Fraktion erhalten werden, aus der nach Verdampfen der Lösungsmittel (3b₂) auskristallisierte; Umkristallisation aus Benzol/Cyclohexan. Ausbeute ca. 25%, Fp = 128–129°C.

Eingegangen am 30. Juni 1971 [Z 469a]

- [1] Teil der Dissertation *F. Bätz*, Universität Frankfurt 1970.
 - [2] *W. Ried* u. *F. Bätz*, Liebigs Ann. Chem. 725, 230 (1969).
 - [3] *H. Suhr*: Anwendung der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1965.
 - [4] *G. Maier*, Chem. Ber. 98, 2438 (1965).
 - [5] *G. W. Stahl* u. *D. L. Cottle*, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1782 (1943).
 - [6] *S. F. Mason*, J. Chem. Soc. 1957, 4874.
 - [7] *A. R. Katritzky* u. *I. Ambler*: Physical Methods in Heterocyclic Chemistry. Academic Press, New York 1963, S. 161.
 - [8] *M. Ogata*, *H. Matsumoto* u. *H. Kano*, Tetrahedron 25, 5217 (1969).
 - [9] *M. Shamma*, *R. W. Lagally*, *P. Miller* u. *E. F. Walker*, Tetrahedron 21, 3255 (1965).

Umsetzung von Diphenyl-cyclobutendion mit Diazomethan^[]**

Von Walter Ried, Walter Kuhn und Arthur H. Schmidt^[*]

Die Umsetzung von Diazoalkanen mit kleinen ungesättigten Carbocyclen (Cyclopropenen^[3], Cyclobutenen^[4]) wurde bereits eingehend untersucht. Über die Einwirkung von Diazoalkanen auf Cyclobutendione ist bisher nichts bekannt geworden.

Bei der Umsetzung von Diphenyl-cyclobutendion (1) mit überschüssigem Diazomethan erhielten wir in nahezu gleichen Ausbeuten: 4-Methoxy-6-oxo-3a,6a-diphenyl-3,3a,6,6a-tetrahydrocyclopentapyrazol (2) und 2-Methoxy-1,5-diphenyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-4-on (3), deren Trennung aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in CCl_4 möglich ist. Eigenschaften der neuen Verbindungen sind in der Tabelle zusammengestellt.

Beim Kochen in Toluol geht (2) unter Abspaltung von Stickstoff in (3) über, das durch 12 Std. Erhitzen in XyloL zum 4'-Hydroxy-6'-methoxy-*m*-terphenyl (4) umgelagert wird.

Die Methylierung von (4) mit Dimethylsulfat liefert 4',6'-Dimethoxy-*m*-terphenyl (5)^[5], dessen ¹H-NMR-Spektrum die Stellung der Substituenten in (5) und (4) beweist: Die Methoxygruppen ergeben ein Singulett ($\tau = 6.26$), das zu ihnen *o*-ständige Proton erscheint bei $\tau = 3,48$ ^[6], während das *m*-ständige Proton bei $\tau = 2.9$ auftritt. Beide Protonen koppeln nicht miteinander, was auf ihre *p*-Stellung hinweist^[6].

Das Pyrazolin-Derivat (2), das bei längerem Erhitzen in Xylool ebenfalls (4) ergibt, isomerisiert beim Kochen in

[*] Prof. Dr. W. Ried, Dipl.-Chem. W. Kuhn [1] und
Dr. A. H. Schmidt [2]
Institut für Organische Chemie der Universität
6, Erich-Isidor-Müller-Strasse, St. 0-7-8

[**] Reaktionen mit Cyclobutendionen, 23. Mitteilung. – 22. Mitteilung: W. Ried u. F. Bätz, Angew. Chem. 83, 763 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 10 (1971).