

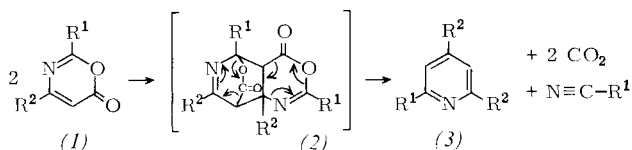
Tabelle 1. Phenyl-spiroheptadiene (6a)–(6e), erhalten durch [1+2]-Cycloaddition von Cyclopentadienyliden (2) an die Styrole (5a)–(5e) [a].

	X	(6), Ausb. [%] [b]	k _{rel} [c]
a	H	18	—
b	p-CH ₃	12	1.2 ₁ ± 0.1
c	p-CH ₃ O	17	1.9 ₅ ± 0.3
d	p-Cl	12	0.6 ₉ ± 0.1
e	m-Br	7	0.55 ± 0.04

[a] Die Konstitution von (6) wurde spektroskopisch gesichert und eine Pyrazolinbildung von (5) mit (4) durch Kontrollversuche ausgeschlossen.
[b] Durch Photolyse von (4) in den Styrolen (5) (Hg-Hochdrucklampe, GW₅-Filter: λ > 360 nm, 20 ± 1 °C, 60–91 % des berechneten N₂) erhalten.
[c] Zur Ermittlung von k_{rel} wurde die Photolyse von (4) in äquimolaren Gemischen von (5a) und jeweils einem der anderen Styrole (5) durchgeführt (75 % N₂). Die über Kieselgel filtrierten Spiroheptadiengemische aus (6a) und (6x) wurden dann gaschromatographisch analysiert (2–3 m-Säulen, 20 % SE 30 auf Chromosorb P AW 30–60 mesh, 160–170 °C) und das Ergebnis (5 Messungen) nach Gl. (2) ausgewertet.

Korreliert man k_{rel} mit den σ-Konstanten nach Hammett^[5], so ergibt sich eine Reaktionskonstante von ρ = –0.76 ± 0.10

einem 300–320 °C heißen Metallbad zu 2,4,6-trisubstituierten Pyridinen (3), Nitrilen und CO₂ weiterreagieren.



Als Nebenprodukte treten im Falle von (1a)–(1c) 2,4,6-trisubstituierte Pyrimidine (4) auf. Sie bleiben nach Abdestillieren von (3) im Destillationskolben zurück und können durch präparative Gaschromatographie analysenrein erhalten werden (Tabelle 1).

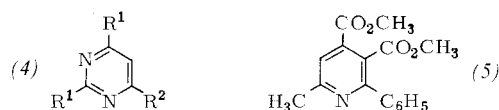


Tabelle 1. Dargestellte Pyridine (3) und Pyrimidine (4) [a].

Oxazinon (1)	R ¹	R ²	Thermolyse- bedingungen	Produkt	Ausb. [%]	K _p [°C/Torr]
(1a) [b]	CH ₂	CH ₃	3 h, 300 °C	(3a)	16	50–52/12
(1b)	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	4 h, 320 °C	(4a)	5.4	58–60/11
(1c)	(CH ₃) ₂ CHCH ₂	CH ₃	4 h, 320 °C	(3b)	73	79–81/15
(1d)	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	7 h, 320 °C	(4b)	10	
(1e)	C ₆ H ₅	CH ₃	2 h, 310 °C	(3c)	62	89–91/15
(1f)	(CH ₃) ₂ CH	C ₆ H ₅	4 h, 300 °C	(4c)	5	
				(3d)	15 [c]	79–81/12
				(3e)	15	156–158/0.8
				(3f)	22	85–87/0.2

[a] Alle Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen (z. T. als Perchlorate und Pikrate).

[b] Zur Thermolyse wurde β-Acetaminocrotonsäureäthylester eingesetzt. Das neben anderen Verbindungen entstehende Oxazinon (1a) reagiert hier so leicht zu (3a) und (4a) weiter, daß es nicht isoliert werden kann.

[c] Neben viel unumgesetztem (1d).

$$k_{\text{rel}} = \frac{k_B}{k_A} = \frac{\log([B_0]/[B])}{\log([A_0]/[A])} \quad (1)$$

$$k_{\text{rel}} = [(6b)-(6e)]/[(6a)] = k_{(6x)}/k_{(6a)} \quad (2)$$

k_A bzw. k_B = Additions-geschwindigkeit an (5a) bzw. (5x).

(Korrelation mit den σ⁺-Werten^[5]: ρ = –0.46 ± 0.05). Diese Werte bestätigen in eindeutiger Weise den elektrophilen Charakter von (2) und damit die Alternanz zwischen Elektrophilie und Nucleophilie in der Reihe der Carbene (2) und (3); außerdem dürfte für die reaktive Spezies (2) bei Raumtemperatur die p²-Elektronenkonfiguration nachgewiesen sein.

[1] R. Gleiter u. R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5457 (1968).

[2] H. Dürr, Fortschr. Chem. Forsch. 40, 103 (1973).

[3] L. W. Christensen, E. E. Waali u. W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2118 (1972).

[4] R. A. Moss, J. Org. Chem. 31, 3296 (1966); R. A. Moss u. J. R. Przybyla, ibid. 33, 3816 (1968).

[5] L. P. Hammett: Physikalische Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1973.

Thermolyse von 1,3-Oxazin-6-onen zu 2,4,6-trisubstituierten Pyridinen^[1]

Von Ernst Buschmann und Wolfgang Steglich^[*]

β-Acylaminoacrylsäureester liefern beim Erhitzen auf 270 °C 1,3-Oxazin-6-one (1)^[1], die bei mehrstündigem Erhitzen auf

Zur Unterscheidung der trialkylsubstituierten Pyridine und Pyrimidine eignen sich charakteristische IR-Banden (CCl₄) bei 1605, 1570 [(3a)–(3d)]^[2] bzw. 1595, 1560 cm^{–1} [(4a)–(4c)]. Die NMR-Spektren sind im Einklang mit den angegebenen Strukturen.

Die Bildung der Pyridine, Nitrile und des CO₂ ist zwanglos über das Diels-Alder-Dimere (2) zu erklären. Wie bei der Reaktion mit elektronenreichen Mehrfachbindungen erfolgt die Cycloaddition regiospezifisch^[1]. Die Oxazinone (1) lassen sich beim Erhitzen mit Nitrilen nicht in Pyrimidine überführen, so daß dieser Weg für die Bildung von (4) ausscheidet. Daß 1,3-Oxazin-6-one (1) auch mit elektronenarmen Mehrfachbindungen [4+2]-Cycloadditionen eingehen können, lehrt die Umsetzung von (1e) mit Acetylcyclopentadienylsäuredimethylester (20 min, 200 °C), die in 36 % Ausbeute den Pyridindicarbonsäureester (5) ergibt (Fp = 215–217 °C).

2-Isopropyl-4,6-dimethyl-pyridin (3b)

8,4 g 4-Methyl-2-isopropyl-1,3-oxazin-6-on (1b)^[1] werden 4 h auf einem 320 °C heißem Metallbad erhitzt. Das Thermolyseprodukt wird mit 1 N HCl extrahiert. Man neutralisiert die wäßrige Phase mit 1 N KOH, extrahiert mit Äther und trocknet über MgSO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird im Wasserstrahlvakuum destilliert; Ausbeute 2,96 g (73 %).

Eingegangen am 2. April 1974 [Z 19]

[*] Dipl.-Chem. E. Buschmann und Prof. Dr. W. Steglich
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[1] 1,3-Oxazin-6-one, 2. Mitteilung – 1. Mitteilung: W. Steglich, E. Buschmann u. O. Hollitzer, Angew. Chem., im Druck.

[2] G. L. Cook u. F. M. Church, J. Phys. Chem. 61, 458 (1957).