

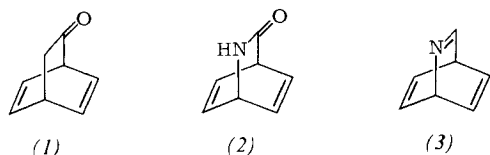
- [1] Übersicht: U. Burger, *Chimia* 33, 147 (1979); neuere Arbeiten: R. Aumann, H. Wörmann, *Chem. Ber.* 112, 1233 (1979); R. J. Roth, *Synth. Commun.* 9, 751 (1979); R. Herbert, M. Christl, *Chem. Ber.* 112, 2012 (1979).
 [2] M. Christl, H. Leininger, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1553.
 [3] M. Christl, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* 107, 3908 (1974); wir führen jetzt die Ozonolyse auch in Ether durch.
 [4] K. B. Sharpless, K. Akashi, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 1986 (1976).
 [5] P. Dansette, D. M. Jerina, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1224 (1974); M. S. Newman, C. H. Chen, *ibid.* 95, 278 (1973).
 [6] J. Rebek, R. McCready, S. Wolf, A. Mossman, *J. Org. Chem.* 44, 1485 (1979).
 [7] P. Bischof, R. Gleiter, E. Müller, *Tetrahedron* 32, 2769 (1976); P. J. Harman, J. E. Kent, T. H. Gan, J. B. Peel, G. D. Willet, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 943 (1977).
 [8] Übersicht: W. Adam, *Adv. Heterocycl. Chem.* 21, 437 (1977).
 [9] Werte für Bicyclo[1.1.0]butan: $J_{1,2_{endo}} = 2.9$ Hz und $J_{1,2_{exo}} = 1.2$ Hz; K. Wüthrich, S. Meiboom, L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.* 52, 230 (1970).
 [10] H. Musso, persönliche Mitteilung; W. Trautmann, Dissertation, Universität Karlsruhe 1976.
 [11] M. Christl, *Chem. Ber.* 108, 2781 (1975).
 [12] M. Christl, R. Herbert, *Org. Magn. Reson.* 12, 150 (1979).

2-Aza-barrelenon und 3-Methoxy-2-aza-barrelen^[**]

Von Rudolf Gompper und Axel Schmidt^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

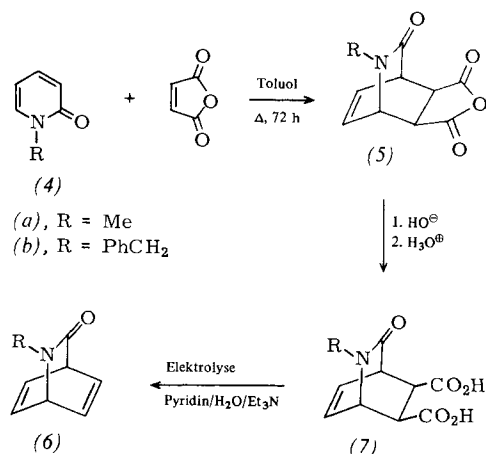
Barrelen ist den antibicycloaromatischen Verbindungen zuzurechnen^[1]. Bei den Anionen des Barrelenons (1)^[2a] und anderer Bicyclo[2.2.2]octenone wirkt sich die Antibicycloaromatizität oder Antihomoaromatizität auf die Polarität der Enolatsysteme und damit gemäß dem Allopolarisierungsprinzip^[2b] auf den Methylierungsverlauf aus (O- vs. C-Methylierung). Neben (1) und Methylenbarrelen^[2c] ist 2-Aza-



barrelenon (2) ein weiteres interessantes Objekt für das Studium homoallylischer Wechselwirkungen. Darüber hinaus bietet sich (2) als Edukt für die Synthese der bisher unbekannten (vgl. [3]) 2-Aza-barrelene an. Nach STO-3G-Rechnungen haben 2-Aza-barrelen (3) und Barrelen ähnliche Stabilitäten^[4]; 2-Methoxycarbonyl-2-aza-bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien zerfällt schon bei Raumtemperatur^[5].

C,N-Substituierte Derivate von (2) sind durch Umsetzung von N-substituierten α -Pyridonen mit Dehydrobenzoll^[6a] oder Acetylendicarbonsäureester^[6b] hergestellt worden. Zur Synthese von (2) und C-unsubstituierten Derivaten von (2) sind wir von den 2-Aza-3-oxo-bicyclo[2.2.2]oct-7-en-5,6-dicarbonsäuren (7) ausgegangen; (7b) (Ausb. 97%, $F_p = 170^\circ\text{C}$) (siehe Tabelle 1) wurde analog (7a)^[7] aus (4b) und Maleinsäureanhydrid über das Anhydrid (5b) (Ausb. 31%, $F_p = 161^\circ\text{C}$ (aus Ethylacetat)) gewonnen. Die elektrolitische Bisdicarboxylierung (vgl. [2a,c,8]) von (7) ergibt die 2-Aza-bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-3-one (6) (siehe Tabelle 1) in Ausbeuten bis zu 45% (wegen der schwer zu reproduzierenden Versuchsbedingungen schwanken die Ausbeuten).

Die IR-Carbonylbanden von (6a) und (6b) (1673 bzw. 1670 cm^{-1} (CDCl_3)) erscheinen bei größeren Wellenzahlen als man sie bei den Tetrahydroderivaten von (6) findet (1658

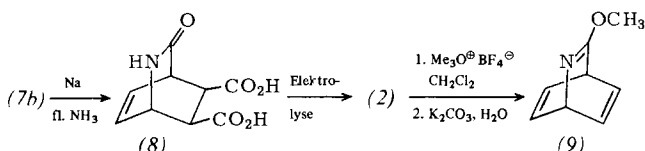


(CCl_4) bzw. 1645 cm^{-1} (CHCl_3)^[9a], was man auf einen verhältnismäßig großen Anteil der polaren Grenzstruktur zurückführen kann (vgl. auch 7-Aza-bicyclo[4.2.2]deca-2,4,9-trien-8-on: $\nu_{\text{C=O}}$ 1667 cm^{-1} ^[9b]). In Einklang damit ist die Lage des N-CH₃-Signals im ¹H-NMR-Spektrum von (6a) bei $\delta = 2.83$; zum Vergleich: die N-CH₃-Signale von 1-Methyl-4-(p-methoxyphenyl)-2-aza-bicyclo[2.2.2]octan und 1-Methyl-2-aza-bicyclo[2.2.2]octan-6-ol treten bei $\delta = 3.02$ ^[9c] bzw. 3.06 ^[9d] auf.

Tabelle 1. Einige Daten der Verbindungen (2), (6a), (6b), (7b), (8) und (9).

(2): IR (CHCl_3): 3445, 2993, 1685 (C=O), 1623 cm^{-1} (C=C); ¹ H-NMR (CDCl_3): $\delta = 4.10$ – 4.60 (m; 1 H, H-4), 4.83– 5.32 (m; 1 H, H-1), 6.63– 7.22 (m; 4 H, H-5, 6, 7, 8), 7.47– 8.75 (m; 1 H, NH); ¹³ C-NMR (CDCl_3): $\delta = 177.19$ (C-3), 137.12 und 136.72 (C-5, 6, 7, 8), 54.31 (C-4), 52.82 (C-1); MS (70 eV, 100°C): $m/e = 121$ (1%, M^+), 78 (100%, $M - \text{HNCO}$), 43 (18%, $M - \text{C}_6\text{H}_6$)
(6a): farblose Blättchen, $F_p = 58^\circ\text{C}$ (aus Ether/Pentan), $K_p = 100^\circ\text{C}/0.1$ mbar (Kugelrohr); IR (KBr): 1650, 1582 cm^{-1} ; IR (CDCl_3): 1673 cm^{-1} (C=O); ¹ H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.83$ (s; 3 H, CH ₃), 4.36 (mc; 1 H, H-4), 4.83 (mc; 1 H, H-1), 6.83 (mc; 4 H, H-5, 6, 7, 8); ¹³ C-NMR (CDCl_3): $\delta = 172.89$ (C-3), 136.53 und 135.42 (C-5, 6, 7, 8), 59.83 (C-4), 54.22 (C-1), 33.33 (CH ₃)
(6b): farblose, dicke Nadeln, $F_p = 56^\circ\text{C}$ (aus Ether/Pentan), $K_p = 150^\circ\text{C}/0.1$ mbar (Kugelrohr); IR (KBr): 1675, 1658 cm^{-1} ; IR (CDCl_3): 1670 cm^{-1} (C=O)
(7b): 1730, 1625 cm^{-1} ; ¹ H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.26$ (mc; 2 H, H-5, 6), 3.60 (mc; 1 H, H-4), 4.0– 4.8 (m; 3 H, H-1, CH ₂), 6.46 (mc; 2 H, H-7, 8), 7.33 (mc; 5 H, Aromaten-H), 12.26 (mc; 2 H, CO ₂ H)
(8): ¹ H-NMR ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 3.26$ (m; 3 H, H-4, 5, 6), 4.30 (mc; 1 H, H-1), 6.40 (mc; 2 H, H-7, 8), 8.13 (mc; 1 H, NH), 10.26 (mc; 2 H, CO ₂ H)
(9): IR (Film): 1656, 1625 cm^{-1} ; IR (CHCl_3): 1647 (C=N), 1615 cm^{-1} (C=C); ¹ H-NMR (CDCl_3): $\delta = 3.62$ (s; 3 H, OCH ₃), 4.33– 4.73 (m; 1 H, H-4), 5.53– 5.90 (m; 1 H, H-1), 6.43– 6.97 (m; 4 H, H-5, 6, 7, 8); ¹³ C-NMR (CDCl_3): $\delta = 181.61$ (C-3), 140.57 und 134.88 (C-5, 6, 7, 8), 63.46 (C-4), 55.40 (OCH ₃), 49.95 (C-1); MS (70 eV): $m/e = 135$ (48%, M^+), 134 (81%, $M - \text{H}$), 105 (71%, $M - \text{CH}_2\text{O}$), 104 (67%, $M - \text{CH}_3\text{O}$), 78 (100%, $M - \text{CH}_3\text{OCN}$), 57 (14%, $M - \text{C}_6\text{H}_6$)

Die Benzylgruppe von (7b) läßt sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak abspalten, wobei die Dicarbonsäure (8) entsteht (Ausb. 88%, $F_p = 176^\circ\text{C}$ (aus Wasser) (siehe Tabelle 1). Die Elektrololyse von (8) ergibt in mäßiger Ausbeute – die Re-



aktionslösung wurde im Vakuum eingedampft, der braunrote halbfeste Rückstand mit Ethylacetat mehrfach digeriert, die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit Chloroform/Ethylacetat (1:1) an Silicagel chromatographiert; die Mittelfraktion ergab nach Abdestillieren des Laufmittels farblose Kristalle in einem gelblichen Öl, das sich mit CCl_4 entfernen ließ – das gewünschte 2-Aza-bicy-

[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. A. Schmidt
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

clo[2.2.2]octa-5,7-dien-3-on (2-Aza-barrelenon) (2) (Ausb. 6–8%, farblores Kristallpulver, $F_p = 151^\circ\text{C}$ (Sublimation bei $80^\circ\text{C}/0.01\text{ mbar}$)) (siehe Tabelle 1).

Die Umwandlung von (2) in 3-Methoxy-2-aza-bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien (3-Methoxy-2-aza-barrelen) (9) (Ausb. 75%, farblores, angenehm eukalyptusartig/„aromatisch“ riechendes Öl, $K_p = 80^\circ\text{C}/0.01\text{ mbar}$) (siehe Tabelle 1) gelingt schließlich mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat nach bekanntem Verfahren (vgl. [9b]). Das Produkt zerfällt langsam bei Raumtemperatur; bei der Destillation (80°C) ist die Zersetzung aber noch nicht merklich. (9) ist thermisch weniger stabil als (6); dies könnte man auf einen antiaromatischen Effekt zurückführen.

Eingegangen am 25. Februar 1980 [Z 469]

nen Typ der unter Konfigurationserhaltung verlaufenden [2+2]-Cycloreversionen und ist daher von mechanistischem Interesse^[2]. Bisher blieb unklar, ob sie synchron oder über eine Zwischenstufe (Z) abläuft. Wir fanden bei kinetischen Untersuchungen den ersten deutlichen Hinweis auf Z.

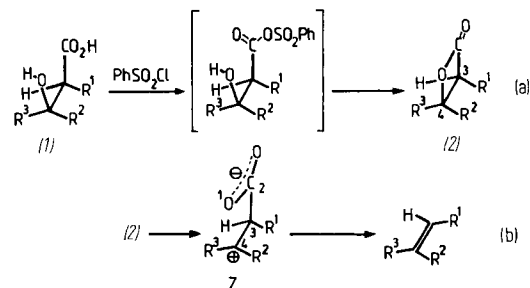


Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die thermische Decarboxylierung von (2) in 1,2-Dichlorbenzol [a].

Lacton	R ¹	R ²	R ³	Konfig.	$k \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$ (bei $^\circ\text{C}$)	$Q = k(\text{trans-2})/$ $k(\text{cis-2})$ [b]
(2a)	<i>t</i> Bu	Ph	H	<i>cis</i>	1.14 (140.0)	250
(2b)	<i>t</i> Bu	H	Ph	<i>trans</i>	4.36 (100.0)	
(2c)	Ph	<i>t</i> Bu	H	<i>cis</i>	1.42 (140.0)	
(2d)	Ph	H	<i>t</i> Bu	<i>trans</i>	3.76 (140.0)	2.7
(2e)	CH_3	Ph	H	<i>cis</i>	68.6 (140.0)	
(2f)	CH_3	H	Ph	<i>trans</i>	32.5 (100.0)	26
(2g)	<i>t</i> Bu	2,6- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	H	<i>cis</i>	0.391 (175.0)	
(2h)	<i>t</i> Bu	H	2,6- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	<i>trans</i>	3.40 (140.0)	390
(2i)	<i>t</i> Bu	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H	<i>cis</i>	9.80 (100.0)	
(2j)	<i>t</i> Bu	H	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	<i>trans</i>	37.3 (50.0)	

[a] Alle β -Lactone (2) (Ausbeute 82–93%) wurden spektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert. Als Beispiele seien die IR- und ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , TMS, 60 MHz) von (2a–d) angegeben: (2a): $F_p = 88\text{--}89^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1810 ($\text{C}=\text{O}$), 1130 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 0.85$ (s, 9H, *t*Bu), 3.90 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}-\text{tBu}$), 5.70 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}-\text{O}$), 7.42 (s, 5H, Phenyl-H); (2b): $F_p = 38\text{--}39^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1835 ($\text{C}=\text{O}$), 1115 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 1.13$ (s, 9H, *t*Bu), 3.38 (d, $J = 4\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}-\text{tBu}$), 5.35 (d, $J = 4\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}-\text{O}$), 7.42 (s, 5H, Phenyl-H); (2c): $F_p = 86.5\text{--}87^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1810 ($\text{C}=\text{O}$), 1110 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 0.80$ (s, 9H, *t*Bu), AB-System ($\delta_A = 4.33$, $\delta_B = 4.96$, $J = 7\text{ Hz}$), 7.18 (s, 5H, Phenyl-H); (2d): $F_p = 39.0\text{--}39.5^\circ\text{C}$; IR (Film): 1820 ($\text{C}=\text{O}$), 1120 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 1.05$ (s, 9H, *t*Bu), AB-System ($\delta_A = 4.25$, $\delta_B = 4.52$, $J_{AB} = 4\text{ Hz}$), 7.30 (s, 5H, Phenyl-H). [b] Zum *cis-trans*-Reaktivitätsvergleich bei unterschiedlichen Meßtemperaturen wurde jeweils der $k(\text{cis-2})$ -Wert anhand der Aktivierungsparameter auf die niedrigere Meßtemperatur des $k(\text{trans-2})$ -Wertes extrapoliert.

- [1] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 93, 6193 (1971).
 [2] a) R. Gompper, K.-H. Eitzbach, Angew. Chem. 90, 630 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 603 (1978); b) R. Gompper, H.-U. Wagner, ibid. 88, 389 (1976) bzw. 15, 321 (1976); c) R. Gompper, K.-H. Eitzbach, ibid. 91, 500 (1979) bzw. 18, 470 (1979).
 [3] S. Kikkawa, R. L. Bartosiewicz, S. I. Miller, J. Org. Chem. 27, 320 (1962).
 [4] G. Leroy, D. Peeters, J.-L. Ruelle, J. Chim. Phys. 71, 475 (1974).
 [5] H. Sliwa, Y. Le Bot, Tetrahedron Lett. 1977, 4129.
 [6] a) E. B. Sheinin, G. E. Wright, C. L. Bell, L. Bauer, Heterocycl. Chem. 5, 859 (1968); P. S. Mariano, P. L. Huesman, R. L. Beamer, D. Dunaway-Mariano, Tetrahedron 34, 2617 (1978); b) U. Heep, ibid. 31, 77 (1975).
 [7] H. Tomisawa, H. Hongo, Chem. Pharm. Bull. 18, 925 (1970).
 [8] H. H. Westberg, H. J. Dauben, Tetrahedron Lett. 1968, 5123; P. Radlick, R. Klem, S. Spurlock, J. J. Sims, E. E. van Tamelen, T. Whitesides, ibid. 1968, 5117.
 [9] a) W. Schneider, P. Dillmann, Chem. Ber. 96, 2377 (1963); b) L. A. Paquette, J. R. Malpass, T. J. Barton, J. Am. Chem. Soc. 91, 4714 (1969); c) M. Takeda, M. Kawamori, H. Inoue, K. Noguchi, S. Nurimoto, Chem. Pharm. Bull. 25, 775 (1977); d) R. Borne, C. R. Clark, J. M. Holbrook, J. Med. Chem. 16, 853 (1973).

Thermische Decarboxylierung von β -Lactonen: Sterische Mesomeriehemmung als Hinweis auf eine zwitterionische Zwischenstufe

Von Johann Mulzer, Matthias Zippel und Gisela Brüntrup^[*]
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die thermische Decarboxylierung von β -Lactonen (2-Oxetanonen) wurde vielfach zur stereospezifischen Synthese von Olefinen herangezogen^[1]. Diese Reaktion gehört zum selte-

Die β -Lactone (2) (siehe Tabelle 1) wurden auf konventionellem Weg^[1d,e,h] aus den 3-Hydroxycarbonsäuren (1) hergestellt [Gl. (a)]; bemerkenswerterweise entsteht aus den *threo*-Säuren stets das *trans*-, aus den *erythro*-Säuren das *cis*-Lacton.

Die Kinetik der Decarboxylierung von (2) verfolgten wir ^1H -NMR-spektroskopisch. Mechanistisch besonders aussagekräftig ist der Geschwindigkeitsvergleich *cis-trans*-isomerer Lactone (Tabelle 1). Für einen Synchronprozeß erwartet man, daß $k(\text{cis}) > k(\text{trans})$ ist, denn auf dem Weg vom β -Lacton zum Olefin rücken die Substituenten infolge der Winkelaufweitung auseinander. Die Spannung sollte dadurch bei der *cis*-Verbindung viel stärker als bei der *trans*-Verbindung abnehmen. Wie Tabelle 1 zeigt, decarboxyliert jedoch das *trans*-Lacton im allgemeinen weit schneller. Dies ist mit einem Synchronmechanismus unvereinbar, jedoch mit einem Reaktionsverlauf über eine Zwischenstufe Z in Einklang [Gl. (b)].

Entscheidend ist die Stabilisierung des ungesättigten Zentrums an C-4 von Z. Bei (2b) kann sich die 4-Phenylgruppe in die Ebene des entstehenden sp^2 -Kohlenstoffs drehen, bei (2a) nicht: Hier erzwingt der sperrige *cis*-ständige 3-*tert*-Butyl-Substituent eine verdrillte Anordnung. Die Folge ist ein Geschwindigkeitsquotient Q ($k(2b)/k(2a)$) von 250! Konsequenterweise ist Q beim Paar (2c)/(2d), das an C-4 nur eine schwach stabilisierende *tert*-Butylgruppe enthält, um ca. zwei Zehnerpotenzen kleiner. Ähnlich weist auch der Geschwindigkeitsvergleich der vier Isomere (2a)–(2d) deutlich auf die Beteiligung von Z hin: (2b), dessen Z über die weit-aus wirksamste C-4-Stabilisierung verfügt, zerfällt 100- bis 350mal rascher als (2a), (2c) und (2d), deren Reaktivitätsunterschiede gering sind.

[*] Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. M. Zippel, G. Brüntrup
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2