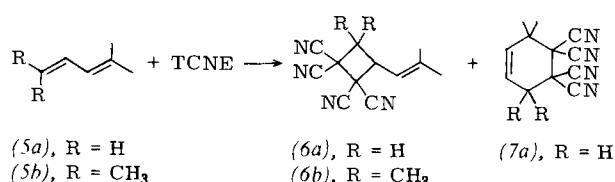


im Produktgemisch zeigt, wird die Bildung von (*3a*) durch stärker polare Lösungsmittel begünstigt [*(3a)*:*(4a*)≈33:67 in Tetrahydrofuran (THF), 50:50 in Acetonitril], was auf die Zwischenstufe (*2*) schließen lässt.

Daß die Cycloaddition von TCNE an substituierte 1,3-Butadiene unter [2+2]/[2+4]-Konkurrenz ablaufen kann, ist bekannt, z. B. führt die Umsetzung von (*5a*) zu (*6a*) – wobei der Cyclobutanring am unsubstituierten Dien-Ende geschlossen wird – und zu (*7a*) [0% in Nitromethan, 30% in Cyclohexan]^[5]. Eigene Untersuchungen ergaben, daß vollständige Methylsubstitution beider Dien-Enden in (*5b*) die Reaktion nicht verhindert, die in CH₃CN quantitativ das [2+2]-Addukt (*6b*) ergibt^[6].



Bei der Bildung von (*3a*) können elektronische Faktoren (Hexadienyl-Kation in (*2*)) für die Regiospezifität der [2+2]-Cycloaddition an einer der sterisch ungünstigeren terminalen Doppelbindungen nicht allein ausschlaggebend sein, da die Reaktion des weniger substituierten Triens (*1b*) mit TCNE nur zum [2+4]-Addukt (*4b*) führt^[7].

Es scheint, daß die Fähigkeit des Dien-Teils von Polyenen, im Übergangszustand der Cycloaddition eine annähernd planare cisoide Konfiguration anzunehmen (gut bei (*1b*), schlecht bei (*5b*), mittel bei (*1a*)), mit der elektronischen Stabilisierung ionischer Zwischenstufen darum konkurriert, den Cycloadditionstyp entscheidend zu beeinflussen. Im Falle des ungewöhnlichen Triens (*1a*) sind diese beiden Effekte genügend ausbalanciert, um zwei Reaktionswege offenzuhalten.

Eingegangen am 25. Februar 1980 [Z 795]

- [1] A. D. Josey, J. Org. Chem. 39, 139 (1974).
- [2] H. tom Dieck, A. Kinzel, Angew. Chem. 91, 344 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 324 (1979).
- [3] 6.8 g (*1a*) und 6.4 g TCNE (je 0.05 mol) in 75 ml THF oder CH₃CN; die zunächst intensiv blaue Lösung wird bei 25°C unter N₂ nach 4 d blau-grün.
- [4] ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): (*3a*) δ=1.48 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 1.82 (s, 6H), 3.55 (d, 10 Hz, 1H), 5.3–6.9 (m, 3H); (*4a*) δ=1.67 (s, 3H), 1.78 (s, 3H), 2.0 (m, 6H), 4.15 (d, 10 Hz, 1H), 5.35 (d, 10 Hz, 1H), 5.4–5.95 (m, 2H, AB-System, 10 Hz; Tief- und Hochfeldkomponente in Dubletts mit J=2.0 bzw. 1.5 Hz aufgespalten). UV (CH₂Cl₂): (*3a*) λ=263 nm (ε=25 400).
- [5] C. A. Stewart, J. Org. Chem. 28, 3320 (1963); J. Am. Chem. Soc. 84, 117 (1962).
- [6] (*6b*), Fp=128.5–129.5°C (aus Ethanol); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ=5.33 (d, 9.5 Hz, 1H), 3.83 (d, 9.5 Hz, 1H), 1.88 (d, 1 Hz, 3H), 1.78 (d, 1 Hz, 3H), 1.51 (s, 3H), 1.49 (s, 3H).
- [7] Umsetzung in THF; (*4b*), Fp=104–104.5°C (aus Hexan/CH₂Cl₂); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ=5.75 (s, 2H), 5.33 (d, 10 Hz, 1H), 3.99 (d, 10 Hz, 1H), 3.24 (q, 7 Hz, 1H), 1.88 (s, 6H), 1.61 (d, 7 Hz, 3H).

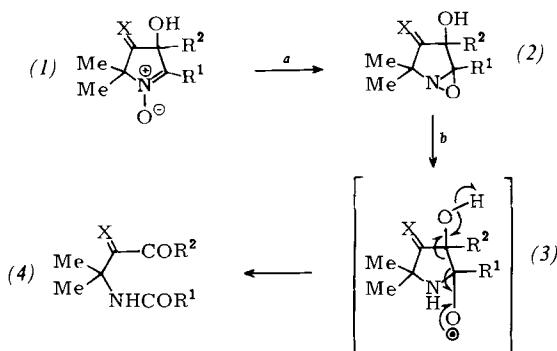
Doppelte Ringöffnung bicyclischer Oxaziridine zu N-(3-Oxopropyl)amiden mit Eisen(II)-sulfat

Von David St. C. Black und Lynn M. Johnstone^[1]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Eisen(II)-sulfat spaltet C-Alkyl-, C-Aryl-^[1, 2] und C-Cyan-substituierte^[3] Oxaziridine je nach ihrem Substitu-

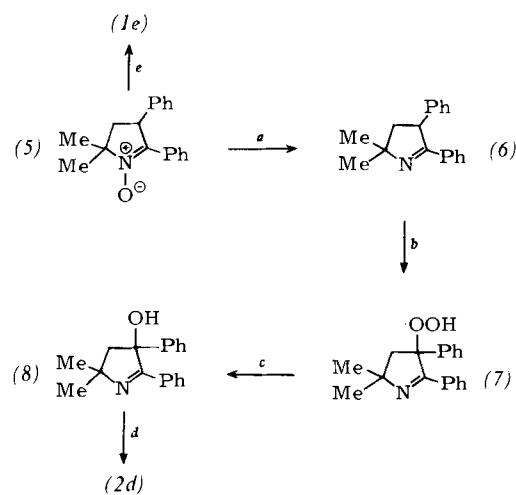
tionsmuster. Wir fanden jetzt, daß Oxaziridine vom Typ (*2*), deren C-Hydroxymethyl-Substituent Teil eines Pyrrolidinringes ist, mit Eisen(II)-sulfat unter Öffnung beider Ringe die Oxoamide (*4*) ergeben (Schema 1). Ein einzelnes Beispiel einer ähnlichen Reaktion, die aber zu anderen Produkten führte, stammt von Bischoff^[4].



(1)-(4)	X	R ¹	R ²
a	H,H	tBu	Me
b	H,H	Ph	Me
c	H,H	Ph	Et
d	H,H	Ph	Ph
e	O	Ph	Ph

Schema 1. a: hν, Benzol, 1–12 h. b: FeSO₄, wäßr. EtOH, 2 h.

Die Oxaziridine (*2a–e*) (Isomerengemische) entstehen durch Photoumlagerung ($\lambda_{\max}=254$ oder 300 nm) der Nitrone (*1a–e*). Die bekannten Nitrone (*1a–d*)^[5] sind durch Grignard-Reaktion aus den entsprechenden 3-Oxo-Derivaten zugänglich. (*2d*) ist besser nach Schema 2 zu erhalten. Beim Versuch der Umkristallisation aus Hexan an der Luft lagert sich das 1-Pyrrolin (*6*) schnell in das stabile Hydroperoxid (*7*) um. Anders als die 3H-Indolylhydroperoxide^[6] zerfällt (*7*) beim Erhitzen nicht unter CC-Spaltung, sondern bildet den Alkohol (*8*). Die Ausbeute wird durch Triethylphosphit stark erhöht. Durch Persäure-Oxidation entsteht aus (*8*) isomerenreines (*2d*) (mit *cis*-Phenylgruppen). – Das 4-Oxonitron (*1e*) ($\nu=1776$ cm⁻¹ (CO)) kann in 36% Ausbeute nach Schema 2 hergestellt werden.



Schema 2. a: Fe(CO)₅, nBu₂O, Rückfluß, 24 h. b: O₂, Hexan, Rückfluß, 2 h. c: (EtO)₃P, Tetrahydrofuran, Raumtemperatur, 1 h. d: 2% CH₃CO₂H in CH₃CO₂H, Raumtemperatur, 16 h. e: HNO₃, CH₃CN, Rückfluß, 1 h.

[1] Dr. D. St. C. Black, L. M. Johnstone
Department of Chemistry, Monash University
Clayton, Vic. 3168 (Australien)

Die Oxoamide (4) zeigen die erwarteten charakteristischen IR-Absorptionen für Keto- und Amidgruppen. Tabelle 1 enthält einige andere physikalische Daten.

Tabelle 1. Ausgewählte Daten der Verbindungen (4), (7) und (8).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ-Werte gem-Me ₂ —CH ₂ —
(4a)	92 [a]	54–55	1.40 2.92
(4b) [7]	88 [a]	98–100	1.53 3.00
(4c)	83 [a]	[e]	1.53 2.95
(4d)	50 [b]	82–84	1.63 3.51
(4e)	55 [a]	135–136	1.77 —
(7)	74 [c]	139–142	1.28, 1.41 [f] (J _{AB} = 14 Hz) 2.10, 2.90
(8)	74 [d]	147–148	1.40, 1.47 2.33

[a] Aus Nitronen (1). [b] Aus dem Oxaziridin (2d). [c] Aus dem 1-Pyrrolin (6). [d] Aus dem Hydroperoxid (7). [e] Kp = 70–82 °C/1 Torr (Luftbadtemperatur). [f] In [D₆]DMSO.

Wir nehmen an, daß bei der Umwandlung (2) → (4) Oxylradikale (3) auftreten (vgl. ¹¹). Die Reaktion verläuft nur in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Eisen(II)-sulfat vollständig. Mit Eisen(III)-chlorid ist die Reaktion bedeutend langsamer; Trifluoressigsäure ist unwirksam. Diese Beobachtungen stützen den Radikalmechanismus.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

FeSO₄ · 7 H₂O in Wasser wird zu (2) in Ethanol (Molverhältnis 1 : 1) gegeben. Nach 2 h Röhren und Erhitzen unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung konzentriert und mit Chloroform extrahiert. Beim Eindampfen der getrockneten Extrakte verbleibt (4), das man durch Umkristallisation oder Destillation reinigt.

Eingegangen am 8. Januar 1981 [Z 802a]

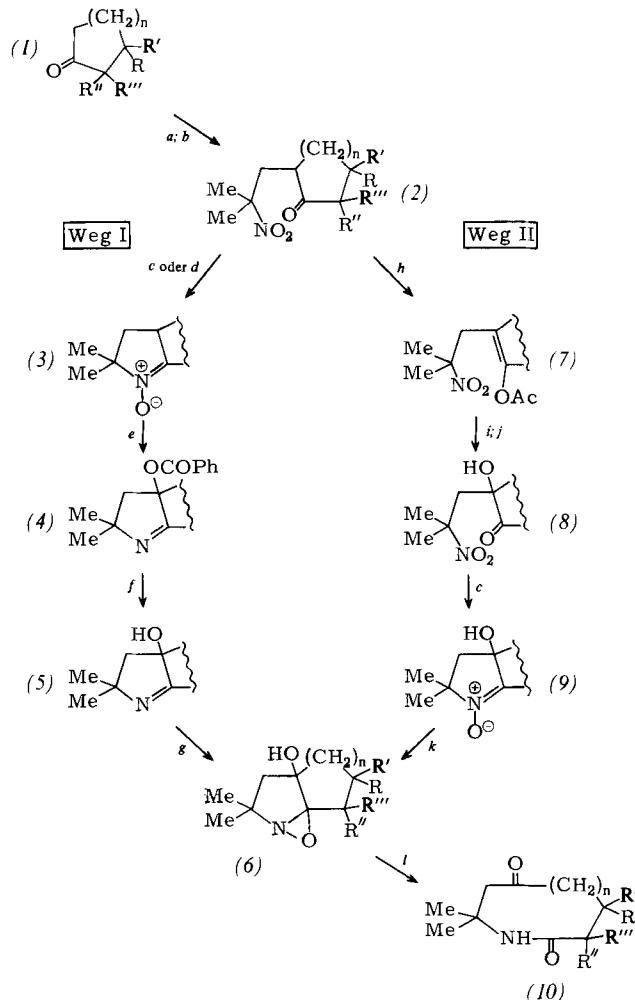
- [1] W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc. 79, 5739 (1957); E. Schmitz, Adv. Heterocycl. Chem. 24, 63 (1979).
- [2] D. St. C. Black, K. G. Watson, Aust. J. Chem. 26, 2515 (1973); D. St. C. Black, N. A. Blackman, L. M. Johnstone, ibid. 32, 2041 (1979).
- [3] D. St. C. Black, N. A. Blackman, Aust. J. Chem. 32, 2035 (1979).
- [4] C. Bischoff, J. Prakt. Chem. 318, 848 (1976).
- [5] D. St. C. Black, N. A. Blackman, L. M. Johnstone, Aust. J. Chem. 32, 2025 (1979).
- [6] E. Leete, J. Am. Chem. Soc. 83, 3645 (1961).
- [7] P. J. Scheuer, H. C. Botelho, C. Pauling, J. Org. Chem. 22, 674 (1950).

Erweiterung cyclischer Ketone um drei Ringglieder über Nitrone und Oxaziridine

Von David St. C. Black und Lynn M. Johnstone*

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Die durch Eisen(II)-sulfat induzierte doppelte Ringöffnung bicyclischer Oxaziridine, deren C-Hydroxymethyl-Substituent Teil eines Pyrrolidinringes ist, führt zu N-(3-Oxopropyl)amiden^[11]. Diese Reaktion kann auf tricyclische Oxaziridine (6) übertragen werden und eröffnet einen guten Zugang zu acht- und neungliedrigen Oxo-lactamen (10) (Schema 1). Für die Umwandlung der γ-Nitroketone (2) in die Oxaziridine (6) wurden zwei Wege entwickelt. Auf Weg I werden die Nitroketone (2) reduktiv zu den bicyclischen Nitronen (3) cyclisiert, die mit Benzoylchlorid unter O-Benzoylierung und Allylumklagerung^[2] die Benzoyloxy-1-



(1)–(10)	n	R	R'	R''	R'''	Weg
a	1	=CH—	CH=CH—CH=CH—			I, II
b	2	=CH—	CH=CH—CH=CH—			I, II
c	2	H	H	H	H	II
d	2	H	H	—CHPh		I

Schema 1. a: H₂CO, Me₂NH · HCl, EtOH, Rückfluß, 0.5–4 h. b: NaOH oder KF, iPrNO₂, Rückfluß, 4 h. c: Zn, NH₄Cl, wäßr. Tetrahydrofuran, 0 °C, 3 h. d: Frisch reduziertes Fe, HCl, wäßr. EtOH, Rückfluß, 3 h. e: PhCOCl, Ether, Raumtemperatur, 1 h. f: 2 N NaOH, wäßr. EtOH, Rückfluß, 2 h. g: 2% CH₃CO₂H in CH₃CO₂H, Raumtemperatur, 4 h. h: Ac₂O, CCl₄, HClO₄, Raumtemperatur, 16–48 h. i: m-CIC₆H₄CO₂H, CH₂Cl₂, Raumtemperatur, 24 h. j: 2 N HCl, EtOH, Rückfluß, 2 h. k: hv, EtOH, 4–20 h. l: FeSO₄, wäßr. EtOH, 2 h.

pyrroline (4) ergeben. Diese Ester lassen sich leicht zu den Alkoholen (5) verseifen. Mit Peressigsäure erhält man daraus die isomerenreinen Oxaziridine (6) mit cis-verknüpften Ringen (Zuordnung ¹H-NMR-spektroskopisch gesichert). Auf Weg II werden die γ-Nitroketone (2) über die Enolacetate (7) und deren Epoxide in die α-Hydroxy-γ-nitroketone (8) umgewandelt, die sich reduktiv zu den bicyclischen Nitronen (9) cyclisieren lassen. Die Photoumlagerung von (9) führt zu cis- und trans-(6).

Für die Herstellung von (10a) und (10b) sind beide Wege geeignet (siehe Tabelle 1). (10c) ist nur über Weg II zu erhalten, da sich (3c) schnell zersetzt. Die Hydroxynitron (9) sind generell viel stabiler als die Nitron (3); Weg II ist daher vorzuziehen. Für die Synthese des Benzyliden-substituierten Lactams (10d) wurde jedoch Weg I gewählt, da Nebenreaktionen bei der Oxidation des Benzyliden-enolace-

* Dr. D. St. C. Black, L. M. Johnstone
Department of Chemistry, Monash University
Clayton, Vic. 3168 (Australien)