

lierten (Hauptprodukt) und *N*-acylierten (Nebenprodukt) Derivate (*4*) bzw. (*3*). Das Reaktionsgemisch aus (*1a*) und (*2*) beispielsweise zeigte im ¹H-NMR-Spektrum zwei Paare von je zwei Singulets für die N(CH₃)₂-Gruppe ($\delta = 3.28$ und 3.37 sowie 3.63 und 3.8) im Verhältnis 1 : 4. Die intensiveren Signale bei tieferem Feld sind dem *O*-acylierten Produkt (*4*) zuzuordnen, während die Signale bei hohem Feld wahrscheinlich von (*3*) herrühren. Durch Hydrolyse erhält man quantitativ das Edukt (*1a*) zurück.

Wird (*1*) mit (*2*) in Gegenwart von Collidin und einem Olefin umgesetzt, entstehen [2 + 2]-Cycloaddukte, die direkt zu den Cyclobutanonen (*7*)–(*15*) (Tabelle 1) hydrolysiert werden^[4]. Wir nehmen an, daß die *O*-acylierten Intermediate (*4*) von Collidin in die 1-Dimethylaminoalkenyl-trifluormethansulfonate (*5*) umgewandelt werden, die ihrerseits direkt zu den Keteniminium-Salzen ionisieren. Tatsächlich fanden wir keinen spektroskopischen Hinweis auf (*5*), während sich (*6*) in einigen Fällen IR-spektroskopisch durch eine Bande bei 2020 cm^{−1} zu erkennen gab.

Tabelle 1. Herstellung von Cyclobutanonen und Cyclobutenonen durch Umsetzung von (*1*) mit Alkenen bzw. Alkinen.

Edukte	Produkt	Ausb. [a] [%]	IR (CCl ₄) [cm ^{−1}]
Styrol+(<i>1a</i>)		(<i>7</i>) 70	1780
Styrol+(<i>1b</i>)		(<i>8</i>) 60 (<i>cis</i> + <i>trans</i>)	1785–1790
Styrol+(<i>1c</i>)		(<i>9</i>) 65	1785
Styrol+(<i>1d</i>)		(<i>10</i>) 77	1795
Cyclopenten+(<i>1b</i>)		(<i>11</i>) 72 (2 Isomere)	1760 [b]
Cyclopenten+(<i>1c</i>)		(<i>12</i>) 80	1775
Cyclopenten+(<i>1d</i>)		(<i>13</i>) 50	1780
Ethylen+(<i>1c</i>)		(<i>14</i>) 35	1785 [c]
Cyclohexen+(<i>1b</i>)		(<i>15</i>) 48 (2 Isomere)	1780
Diphenylacetylen+(<i>1b</i>)		(<i>16</i>) 80	1760
Diphenylacetylen+(<i>1c</i>)		(<i>17</i>) 62	1759

[a] Die Ausbeute wurde nicht optimiert. [b] In CHCl₃. [c] In CH₂Cl₂.

Unter diesen Bedingungen reagieren sowohl „Aldo“- als auch „Keto-Keteniminium“-Salze mit Olefinen. Aus (*1*) und Diphenylacetylen ließen sich auch die Cyclobutenon-Derivate (*16*) und (*17*) herstellen. Die in der Regel guten Ausbeuten sind besser als bei der Umsetzung von Olefinen mit Ketenen, die obendrein mit nicht-aktivierten Olefinen und Acetylen nur langsam reagieren.

Die hier vorgestellte Methode, die von gut verfügbaren Edukten ausgeht, eignet sich also zur allgemeinen Synthese von Cyclobutanonen und Cyclobutenonen.

Arbeitsvorschrift

In einem 100 mL-Rundkolben, der mit einem Gaseinleitungsrohr (Ar-Atmosphäre), einem Tropftrichter und einem Rückflußkühler – verbunden mit einer Falle, die mit H₂SO₄ gefüllt ist – versehen ist, werden 252 mg (2.5 mmol) (*1b*), 367 mg (3 mmol) Collidin, 4 mL Cyclohexen und 10 mL CHCl₃ unter Rückfluß gekocht. Dazu gibt man innerhalb von 24 h eine Lösung von 0.5 mL (3 mmol) (*2*) in 20 mL CHCl₃. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, das dreimal mit je 20 mL Ether gewaschen wird; es wird dann in einem Zweiphasen-System (20 mL CH₂Cl₂ + 20 mL H₂O) ca. 12 h hydrolysiert. CH₂Cl₂ wird abgedampft und die wäßrige Phase mit CCl₄ extrahiert. Nach Abdestillieren des Solvens wird (*15*) erhalten, das durch Chromatographie über Silicagel (Ethylacetat/Petrolether, 1:5) gereinigt wird; Ausb. 165 mg (48%).

Eingegangen am 4. Mai 1981 [Z 865]

[1] a) J. Marchand-Brynaert, L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. 94, 2870 (1972); A. Sidani, J. Marchand-Brynaert, L. Ghosez, Angew. Chem. 86, 272 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 267 (1974); H.-G. Heine, W. Hartmann, ibid. 93, 805 (1981) bzw. 20, 782 (1981); b) C. Hoornaert, A. M. Frisque-Hesbain, L. Ghosez, ibid. 87, 552 (1975) bzw. 14, 569 (1975).

[2] L. Ghosez, J. Marchand-Brynaert, Adv. Org. Chem. 9, 421 (1976); L. Ghosez, M. J. O'Donnell in A. P. Marchand, R. E. Lehr: Pericyclic Reactions, Vol. 2, Academic Press, New York 1977.

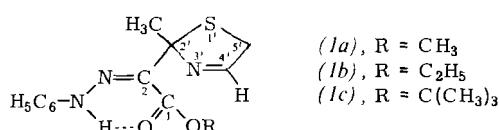
[3] M. Houtekie, M. Demuylder, L. Ghosez, unveröffentlichte Ergebnisse.

[4] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren.

Reaktionen eines heterocyclischen Systems mit ambidenter Reaktivität^[**]

Von Johann Gasteiger, Ulrich Strauß und Ulrich Schubert^[†]

α -Phenylhydrazone-2,5-dihydro-2-thiazolessigsäureester (*1*)^[1] bieten sowohl elektrophilen^[2] als auch nucleophilen Reagentien mehrere Angriffsmöglichkeiten.



Sie eignen sich somit als Modellsubstanzen zum Studium ambidenter Reaktivität. Sowohl die beiden C-Atome (1 und 2) des Essigsäuresystems als auch C-4' des Thiazolinringes können nucleophil angegriffen werden; ist das Nucleophil ausreichend basisch, so könnte noch das NH-Proton abgespalten werden, woran sich Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen anschließen könnten. Wir untersuchten, ob sich die Esterfunktion noch alkalisch versetzen läßt.

[†] Priv.-Doz. Dr. J. Gasteiger [+], Dr. U. Strauß
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Priv.-Doz. Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Die Umsetzung von (1a) mit ethanolischer Kalilauge ergibt ein Produkt, bei dem der Methylrest verschwunden und eine Ethylgruppe eingebaut worden ist. Es handelt sich aber hierbei nicht um den Ethylester (1b), der unabhängig synthetisiert wurde, sondern um eine zu (1b) isomere Verbindung. Die Strukturaufklärung wurde dadurch erschwert, daß es sich nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei dem Produkt um ein Gemisch zweier Verbindungen handelt, die nur mäßig in CDCl_3 löslich sind.

Bei der Reaktion von (1c) mit methanolischer NaOH entsteht ein Produkt, das aufgrund seiner besseren Löslichkeit in CDCl_3 $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopisch untersucht werden konnte. Es enthält zwar noch die *tert*-Butylgruppe, doch hat auch hier eine Umlagerung stattgefunden. Bei der Umsetzung von (1a) mit ethanolischer KOH ist also die Umlagerung nicht notwendigerweise mit dem Einbau der Ethylgruppe gekoppelt; dieser ist vielmehr eine nachgeschaltete Reaktion, eine Umesterung, die beim *tert*-Butylester ausbleibt.

Weitere Klarheit über den Mechanismus wurde durch die Umsetzung des umgelagerten Methylesters mit Acetanhydrid/Triethylamin/4-Dimethylaminopyridin gewonnen. Hierbei wurde das Acetyl-Derivat (4) der im Gleichgewicht in nur geringer Menge vorliegenden Komponente isoliert. Damit lag ausreichend Material vor, um die Strukturzuordnungen zu treffen^[3]. Die konstitutionellen Änderungen drücken sich besonders deutlich in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten aus (Tabelle 1). Die Reaktion läuft demnach folgenderma-

Die Röntgen-Strukturanalyse des Produkts der Umlagerung zeigt, daß im Kristall nur (2a) vorliegt (Abb 1)^[4].

Im Thiazolidin-Ring befinden sich die Atome C2, S, C7 und C1 ungefähr in einer Ebene (Torsionswinkel C2—S—C7—C1 4.7°). Auch im Sechsring sind alle Atome außer N3 annähernd coplanar. Dies deutet zusammen mit

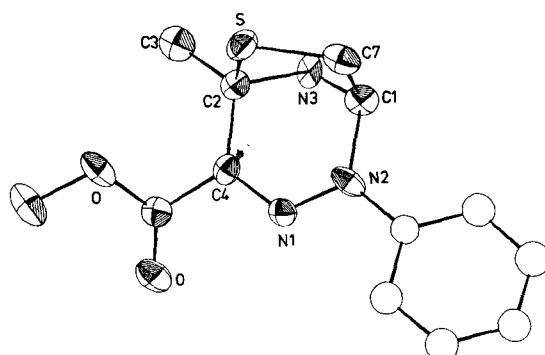


Abb. 1. Struktur von (2a) im Kristall; N1—N2 134.1(6), C4—N1 128.6(6), C1—N2 148.3(6), C1—N3 143.4(6), C2—N3 145.8(8), C2—C4 151.9(7), C2—S 183.8(6), C7—S 181.1(6) pm; C2—S—C7 91.5(3), C2—C4—N1 121.9(5), C4—N1—N2 118.9(4), C2—N3—C1 107.6(4)°.

den gefundenen Bindungslängen und der trigonal-planaren Konfiguration von N2 auf eine Konjugation der C=N-Doppelbindung mit N2 hin.

Arbeitsvorschrift

(2a): Eine Lösung von 6.00 g (21.6 mmol) (1a) in 100 mL Dioxan und 40 mL Wasser wird innerhalb 1 h mit 21.6 mL 1 N KOH versetzt. Danach wird mit 100 mL Eiswasser verdünnt und dreimal mit CH_2Cl_2 extrahiert. Nach Waschen, Trocknen und Abziehen des Solvens erhält man 5.52 g Rohprodukt, aus dem durch Umkristallisieren aus Ether und dann aus Aceton 2.36 g (39%) (2a) als gelbe Quader gewonnen werden.

(4a): 1.80 g (6.5 mmol) (2a) werden in 50 mL wasserfreiem Benzol suspendiert und mit 8.3 mL (9.0 g, 88 mmol) Acetanhydrid, 3.6 mL (2.6 g, 26 mmol) Triethylamin und einer Spatelspitze 4-Dimethylaminopyridin versetzt. Innerhalb weniger min wird die Lösung klar. Nach 20 h bei Raumtemperatur wird mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst, 100 mL Cyclohexan werden zugegeben, und es wird auf 50 mL eingeeengt. Man erhält 1.80 g (87%) (4a) als feine gelbe Nadeln.

Eingegangen am 14. Juli 1980,
in geänderter Fassung am 9. April 1981 [Z 866a]

CAS-Registry-Nummern:

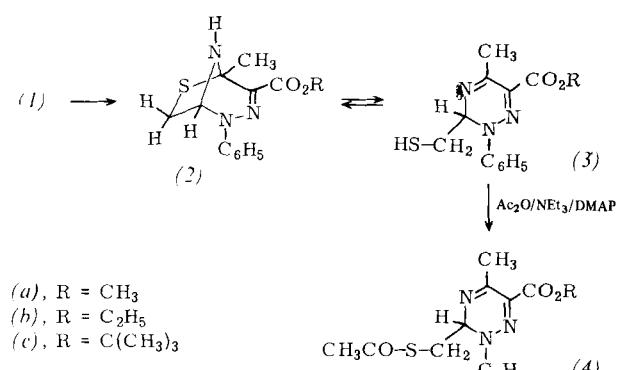
(1a): 77362-54-0 / (1b): 77362-55-1 / (1c): 77362-56-2 / (2a): 79043-69-9 / (2c): 79043-70-2 / (3c): 79057-58-2 / (4a): 79043-71-3 / (4c): 79043-72-4.

Tabelle 1. Ausgewählte $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (CDCl_3 , δ -Werte) von (1c)–(4c). Die einander entsprechenden C-Atome sind in der gleichen Spalte aufgeführt.

(1c)	45.9 (C-5')	158.3 (C-4')	93.1 (C-2')	129.0 (C-2)
(2c)	43.0 (C-7)	73.2 (C-1)	67.7 (C-5)	140.2 (C-4)
(3c)	[a] (CH ₂ S)	71.6 (C-3)	156.7 (C-5)	[a] (C-6)
(4c)	27.9 (CH ₂ S)	68.2 (C-3)	157.1 (C-5)	133.5 (C-6)

[a] Verdeckt durch Linien von (2c).

ßen ab: Im alkalischen Medium wird zunächst die Hydrazogruppe deprotoniert, das entstehende Anion greift intramolekular die Azomethiningruppierung des Thiazolins an, und das sich dabei bildende 6-Thia-2,3,8-triazabicyclo[3.2.1]oct-3-en-System (2) wandelt sich als Thiohalbaminal in das 2,3-Dihydro-1,2,4-triazin-Derivat (3) um.



Das Gleichgewicht (2) ⇌ (3) ist lösungsmittelabhängig. So beträgt der Gehalt an (3c) bei Raumtemperatur in CDCl_3 25%, in CD_3COCD_3 nur etwa 5%. Durch Acylierung wird (3) dem Gleichgewichtsgemisch ständig entzogen, wobei das Acetyl-Derivat (4) entsteht.

[1] J. Gasteiger, U. Strauß, Chem. Ber., 114, 2336 (1981).
[2] J. Gasteiger, U. Strauß, Heterocycles 16, 199 (1981).

[3] Elementaranalysen und spektroskopische Daten (IR, MS, ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$) sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang. $\text{Fp} = 99\text{--}100^\circ\text{C}$ (1a), $107\text{--}108^\circ\text{C}$ (1b), 117°C (1c), $150\text{--}151^\circ\text{C}$ (2a), $151\text{--}152^\circ\text{C}$ (2c), 128°C (4a).

[4] Monoklin, P_2_1/c ; $a = 972.5(11)$, $b = 1634(2)$, $c = 883.4(8)$ pm, $\beta = 112.10(7)^\circ$. Syntex P2₁/XTL, MoK_α (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm). 1407 Strukturfaktoren, $F_0 \geq 4.2\sigma(F_0)$, $2\theta = 48^\circ$, $R_1 = 0.071$, $R_2 = 0.066$.