

0 °C in Gegenwart starker Alkylierungsmittel wie Triethyloxonium-tetrafluoroborat, während bei 35 °C ebenso **5** entsteht. Die Reaktion **2** → **4b** ist unseres Wissens bisher die einzige Ausnahme vom gewöhnlichen retentiven Verlauf nucleophiler Substitutionen an α-Ferrocenylalkylverbindungen<sup>[11]</sup>.

Alle Reaktionsprodukte wurden isoliert und durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten (MS, IR, NMR) identifiziert. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal des „Carbenkohlenstoffatoms“ von **3** hat den vergleichsweise niedrigen δ-Wert 213.36. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstante  $J_{183\text{W}-13\text{C}} = 126.4$  Hz der Carboalkohlenstoffatome von **4** sowie auch der anderen Produkte werden in Bereichen gefunden, die für Carbenkomplexe typisch sind<sup>[11]</sup>.

Eingegangen am 1. Oktober 1981,  
in geänderter Fassung am 10. Juli 1982 [Z 193]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1630–1642

- [1] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 86 (1974) 651.  
[6] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5389; L. F. Batelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa, I. Ugi, *ibid.* 95 (1973) 482.  
[11] G. Gokel, D. Marquarding, I. Ugi, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 3052.

## Neue ringspannungsaktivierte Synthesebausteine: Allgemeiner Zugang zu 2-Chlor-2-cyclopropylidenacetaten\*\*

Von Thomas Liese, Gisela Splettstößer und  
Armin de Meijere\*

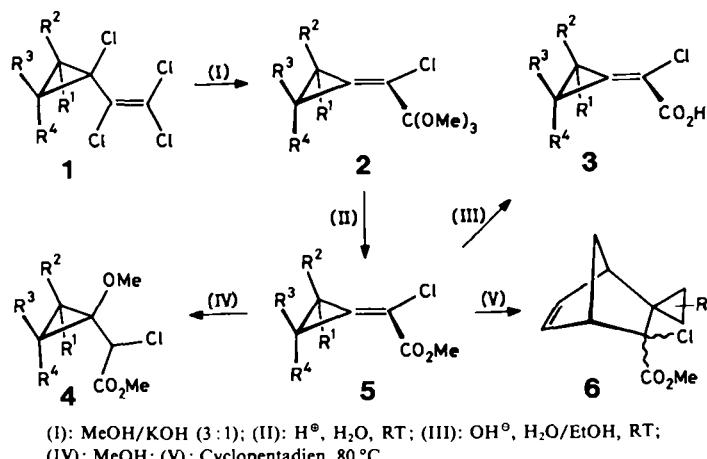
*Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet*

Bei der Planung organischer Synthesen findet der Cyclopropanring zunehmende Beachtung als funktionelle und/oder reaktivitätssteigernde Gruppe<sup>[1]</sup>. Besondere Vielseitigkeit versprechen auch die Ester **5**, für die wir jetzt eine bequeme allgemeine Synthese fanden.

Die aus Olefinen und Tetrachlorcyclopropen leicht zugänglichen 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **1**<sup>[2,3]</sup> bilden beim Erhitzen mit Kaliumhydroxid und Methanol in guten Ausbeuten (siehe Tabelle 1) die Orthoester **2**, die säurekatalysiert glatt und quantitativ zu den 2-Chlor-2-cyclopropylidenacetaten **5** hydrolysierten.

Der erste Schritt der überraschenden Umwandlung **1** → **5** ist offenbar eine nucleophile Substitution unter Allylumlagerung ( $S_N2'$ -Reaktion) zu einer Zwischenstufe, die durch Methanolat-Ionen sukzessiv zu **2** substituiert wird. Orthoester **2** und Ester **5** lassen sich durch Kugelrohrdestillation reinigen; durch alkalische Verseifung sind aus **5** die Carbonsäuren **3** zugänglich (z. B. **1a** → **3a**, 74%, ohne Isolierung von **5a**).

Die Cyclopropylidenessigsäureester **5** sind vielfältig verwendbare, ringspannungsaktivierte Acrylsäureester. Vor allem die unsubstituierte Verbindung **5g**, ein chloriertes cyclisches Analogon des Seneciosäureesters, zeigt ihre hervorragende Reaktionsfähigkeit in Cycloadditionen und als Michael-Acceptor<sup>[4]</sup>. Beim Erhitzen bildet sie unter [2+2]-Cyclodimerisierung den Dichlordiisopropen[2.0.2.2]octandicarbonsäureester, mit 1,3-Dienen Diels-Alder-Addukte (z. B.



(I): MeOH/KOH (3:1); (II):  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , RT; (III):  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ , RT;  
(IV): MeOH; (V): Cyclopentadien, 80 °C.

Tabelle I. Orthoester **2** und Ester **5** aus Cyclopropanen **1**.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	t [h]	Ausb. [%]	
						2	5
a	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	65	87
b	H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —		H	8	24 [a]	94
c	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	6	51	98
d	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	6	59	92
e	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	4	55	95
f	CH <sub>3</sub>	H	H	H	4	49	95
g	H	H	H	H	4	60	94

[a] Nach gaschromatographischer Isolierung.

mit Cyclopentadien **6g**, 91%) und mit Methanol schon bei Raumtemperatur das Michael-Addukt **4g**.

Eingegangen am 22. Februar 1982 [Z 185 a]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1715–1721

- [1] Vgl. A. de Meijere, *Angew. Chem.* 91 (1979) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 809, zit. Lit.  
[2] W. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 92 (1980) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 138.  
[3] Th. Liese, W. Weber, G. Splettstößer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1982, im Druck.  
[4] Vgl. D. Spitzner, A. Engler, Th. Liese, G. Splettstößer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 94 (1982) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982), Nr. 10

## Reaktivität durch Ringspannung: Spirocyclopropylanellierte tricyclische Gerüste durch Eintopf-Dreistufenreaktion\*\*

Von Dietrich Spitzner\*, Anita Engler, Thomas Liese,  
Gisela Splettstößer und Armin de Meijere\*

*Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet*

Der modifizierte Acrylsäureester 2-Chlor-2-cyclopropylidenessigsäuremethylester **3**<sup>[1]</sup> verdankt seine erhöhte Reaktivität in Cycloadditionen und gegenüber Nucleophilen<sup>[11]</sup> den elektronischen Auswirkungen der Ringspannung.

[\*] Dr. D. Spitzner, A. Engler  
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Hohenheim  
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

Prof. Dr. A. de Meijere, T. Liese, G. Splettstößer  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

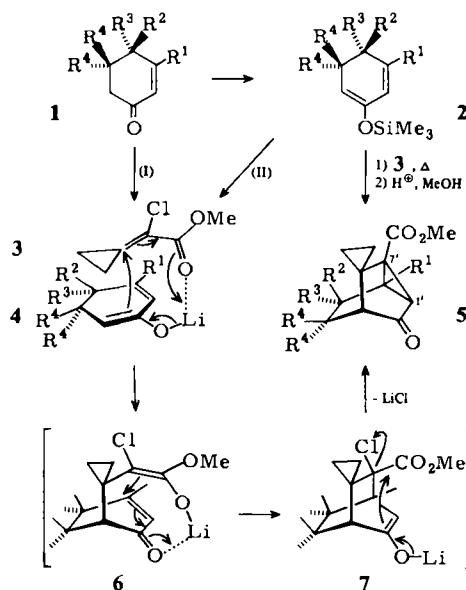
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Schering AG und der Hoechst AG unterstützt.

[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, T. Liese, G. Splettstößer  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der  
Hoechst AG unterstützt.

Außer als Dienophil ist **3** in Michael-[<sup>2</sup>] und „Tandem“-Michael-Reaktionen ein besonders nützlicher Baustein.

Analog anderen Acrylsäureestern<sup>[3,4]</sup> reagiert **3** mit Lithiumcyclohexadienolaten **4** – hergestellt aus Cyclohexenonen **1** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder aus den Enoltrimethylsilylthern **2** mit Butyllithium – im Sinne einer doppelten Michael-Reaktion zu Enolaten der Oxobicyclo[2.2.2]octan-*endo*-carbonsäureester **7**, die unter Chlorid-abspaltung spontan zu den Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan-Derivaten **5** cyclisieren<sup>[4]</sup> (siehe Tabelle 1). Die gleichen Produkte entstehen neben anderen auch bei der rein thermischen Diels-Alder-Reaktion von **3** mit **2** und nachfolgender saurer (Salzsäure/Methanol) Aufarbeitung, allerdings in wesentlich schlechterer Ausbeute (z. B. **5a** aus **2a**: 29%).



(I): LDA, THF, -60 °C; (II): *n*BuLi, THF/*n*-Hexan, -60 °C.

Tabelle 1. 8'-Oxospiro[cyclopropan-1,6'-tricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan]-7'-carbonsäuremethylester **5** aus **3** und Lithiumcyclohexadienolaten **4**.

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	Ausb. [%] [a]
a	CH <sub>3</sub>	H	H	H	64 [b]
b	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	52
c	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	75
d	H	H	H	H	20
e	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —CH(OBu)—	[c]	CH <sub>3</sub>	H	79 [d]

[a] Isolierung: A: Umkristallisation; B: Kugelrohrdestillation. [b] Fp = 91–92 °C. [c] Enolat aus (1S,7a*S*)-1-*tert*-Butoxy-7a-methyl-1,2,3,6,7,7a-hexahydro-5*H*-inden-5-on. [d] Fp = 132 °C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> +111 (*c*=0.4, EtOH).

Produkte des Typs **5** bilden sich aus **4** und **3** in deutlich höheren Ausbeuten als aus **4** und  $\alpha$ -Bromcrotonsäureester<sup>[4]</sup>. Dies ist nur zu erklären, wenn sich **3** im Primärsschritt der dreistufigen Reaktion unter Mithilfe des Lithium-lons über dem Dienolat **4** vororientiert und deshalb im zweiten Schritt weit überwiegend **7** mit *anti*-Chlorsubstituenten entsteht, das durch Rückseitenangriff zu **5** cyclisiert kann.

Der Skelettdreiring in **5** läßt sich mit Lithium in flüssigem Ammoniak zwischen C<sup>1'</sup> und C<sup>7'</sup> reduktiv öffnen. Berücksichtigt man ferner, daß in der Regel eine *gem*-Dimethylgruppe hydriert wird<sup>[5]</sup>, so eröffnet dieser Reaktionstyp von **3** den Zugang zu Terpenvorstufen, wie sie mit 3,3-Dimethylacrylsäureestern (Seneiosäureester) mangels ausreichender Reaktivität nicht er-

hältlich sind. Beispielsweise ist **5e** ein Vorläufer des Diterpenes Eremolacton.

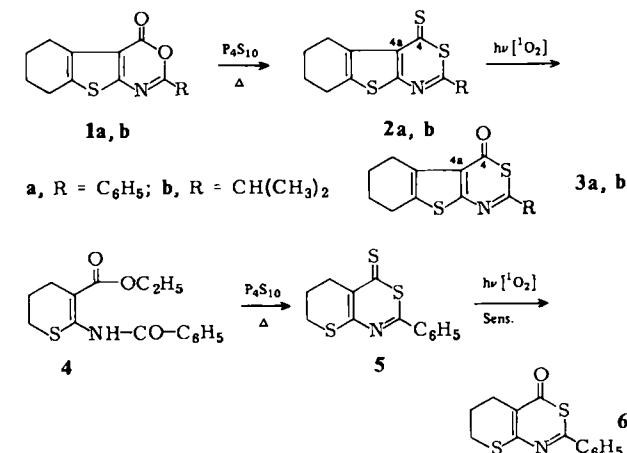
Eingegangen am 22. Februar,  
in veränderter Fassung am 14. Mai 1982 [Z 185B]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982, 1715–1721*

- [1] Th. Liese, G. Splettstoßer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 94 (1982) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 10.
- [2] Vgl. N. F. Osborne, UK Pat.-Anm. 2049660 (Cl C 07D499/82); *Chem. Abstr.* 95 (1981) 62190g.
- [3] R. A. Lee, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3333.
- [4] Vgl. H. Hagiwara, T. Kodama, H. Kosugi, H. Uda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 413.
- [5] C. Gröger, H. Musso, *Angew. Chem.* 88 (1976) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 373; zit. Lit.

## Selektive Sulfurierung und Photooxidation heteroanellierter 1,3-Oxazin-6-one zu 1,3-Thiazin-6-onen\*\*

Von Heinrich Wamhoff\* und Mümtaz Ertas  
*In memoriam Burckhardt Helfrich*

Die durch Einwirkung von Ph<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub> auf acyierte Enaminoester erhältlichen heteroanellierten 1,3-Oxazin-6-one **1a**, **b**<sup>[2]</sup> sowie der 6-Benzoylamino-3,4-dihydro-2*H*-thiopyran-5-carbonsäure-ethylester **4** werden mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> in siedendem Xylool<sup>[3]</sup> zu den neuen, tiefroten 1,3-Thiazin-6-thionen **2a**, **b** bzw. **5** (**2a**: 83%, Fp = 200 °C; **2b**: 78%, Fp = 82 °C; **5**: 65%, Fp = 102 °C<sup>[4]</sup>) sulfuriert.



Sens. = Methylenblau; hν: λ > 313 nm, Solvens: Benzol; Hg-Hochdruckbrenner HPK 125 W

**2a**, **b** und **5** werden durch langwellige UV-Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff rasch, selektiv und annähernd quantitativ in 1,3-Thiazin-6-one **3a**, **b** bzw. **6** umgewandelt. Hierbei werden z. B. 10 mmol **2a**, **b** in 200 mL Benzol bis zum Farbumschlag von rot nach gelb (ca. 2–3 h) unter Einleiten von Sauerstoff belichtet (Pyrexfilter). Die

[\*] Prof. Dr. H. Wamhoff, Dr. M. Ertas  
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[\*\*] Photochemie von Heterocyclen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen unterstützt. Aus der Dissertation M. Ertas, Universität Bonn 1982; M. E. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Promotionsstipendium. – 14. Mitteilung: [1].