

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^[11].

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

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-cyclopropyldenacetaten**

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

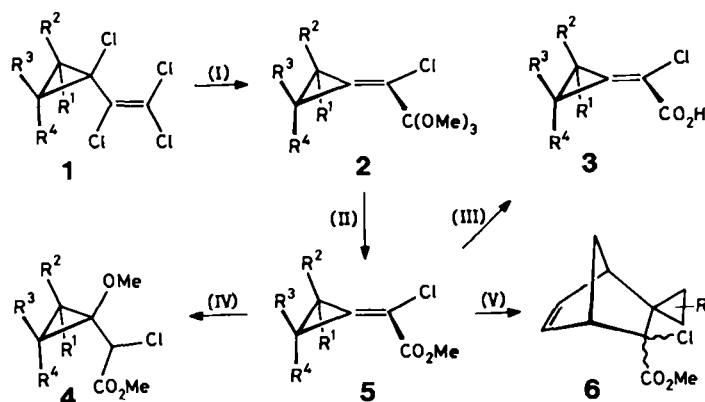
Professor Klaus Weissmehl zum 60. Geburtstag gewidmet

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

Die aus Olefinen und Tetrachlorcyclopropan leicht zugänglichen 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **1**^[2,3] 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-cyclopropyldenacetaten **5** hydrolysieren.

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 Kugelordestillation reinigen; durch alkalische Verseifung sind aus **5** die Carbonsäuren **3** zugänglich (z. B. **1a** → **3a**, 74%, ohne Isolierung von **5a**).

Die Cyclopropyldenessigsäureester **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^[4]. Beim Erhitzen bildet sie unter [2+2]-Cyclodimerisierung den Dichlordispiro[2.0.2]octandicarbonsäureester, mit 1,3-Dienen Diels-Alder-Addukte (z. B.



(I): MeOH/KOH (3:1); (II): H⁺, H₂O, RT; (III): OH⁻, H₂O/EtOH, RT;
(IV): MeOH; (V): Cyclopentadien, 80 °C.

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

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	t [h]	Ausb. [%] 2	5
a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8	65	87
b	H	—(CH ₂) ₄ —	H	H	8	24 [a]	94
c	CH ₃	H	H	CH ₃	6	51	98
d	CH ₃	H	CH ₃	H	6	59	92
e	C ₂ H ₅	H	H	H	4	55	95
f	CH ₃	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 Weissmehl zum 60. Geburtstag gewidmet

Der modifizierte Acrylsäureester 2-Chlor-2-cyclopropyldenessigsäuremethylester **3**^[1] verdankt seine erhöhte Reaktivität in Cycloadditionen und gegenüber Nucleophilen^[1] 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

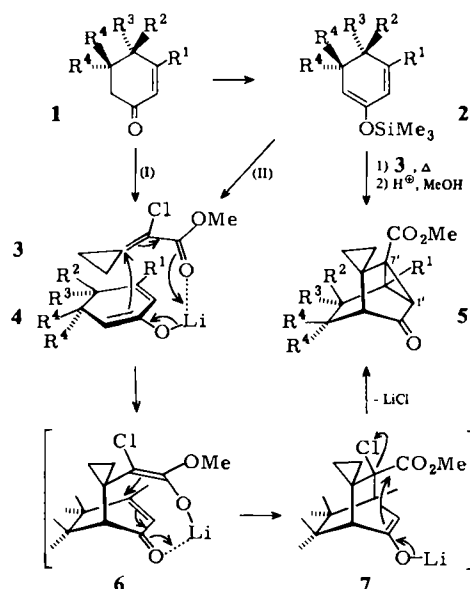
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Schering AG und der Hoechst AG unterstützt.

[*] 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-^[2] und „Tandem“-Michael-Reaktionen ein besonders nützlicher Baustein.

Analog anderen Acrylsäureestern^[3,4] reagiert **3** mit Lithiumcyclohexadienolaten **4** – hergestellt aus Cyclohexenon **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 Chloridabspaltung spontan zu den Tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan-Derivaten **5** cyclisieren^[4] (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): $n\text{BuLi}$, THF/ n -Hexan, -60°C .

Tabelle 1. 8'-Oxospiro[cyclopropan-1,6'-tricyclo[3.2.1.0^{2,7}]octan]-7'-carbonsäuremethylester **5** aus **3** und Lithiumcyclohexadienolaten **4**.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [%] [a]	
a	CH ₃	H	H	H	64 [b]	A, B
b	H	CH ₃	CH ₃	H	52	B
c	CH ₃	H	H	CH ₃	75	B
d	H	H	H	H	20	B
e	—(CH ₂) ₂ —CH(OrBu)—	[c]	CH ₃	H	79 [d]	A

[a] Isolierung: A: Umkristallisation; B: Kugelrohrdestillation. [b] $\text{Fp} = 91\text{--}92^{\circ}\text{C}$. [c] Enolat aus (1S,7aS)-1-tert-Butoxy-7a-methyl-1,2,3,6,7,7a-hexahydro-5H-inden-5-on. [d] $\text{Fp} = 132^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} + 111$ ($c = 0.4$, EtOH).

Produkte des Typs **5** bilden sich aus **4** und **3** in deutlich höheren Ausbeuten als aus **4** und α -Bromcrotonsäureester^[4]. Dies ist nur zu erklären, wenn sich **3** im Primärschritt der dreistufigen Reaktion unter Mithilfe des Lithium-Ions über dem Dienolat **4** vororientiert und deshalb im zweiten Schritt weit überwiegend **7** mit *anti*-Chlorsubstituenten entsteht, das durch Rückseitenangriff zu **5** cyclisieren kann.

Der Skelettdreiring in **5** läßt sich mit Lithium in flüssigem Ammoniak zwischen C1' und C7' reduktiv öffnen. Berücksichtigt man ferner, daß in der Regel eine Spirocyclopropyl- zu einer *gem*-Dimethylgruppe hydriert wird^[5], so eröffnet dieser Reaktionstyp von **3** den Zugang zu Terpenvorstufen, wie sie mit 3,3-Dimethylacrylsäureestern (Seneciosäureester) mangels ausreichender Reaktivität nicht er-

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

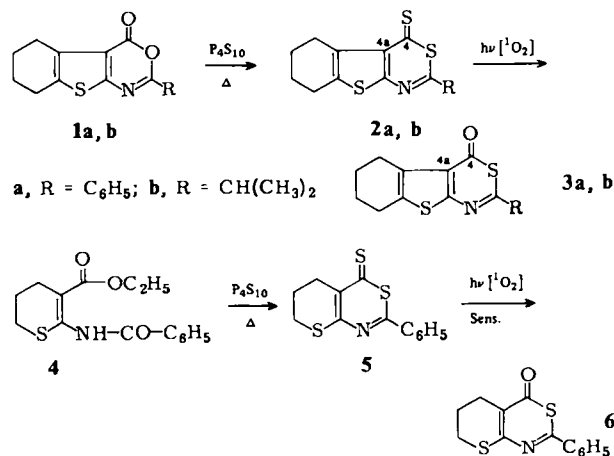
Eingegangen am 22. Februar,
in veränderter Fassung am 14. Mai 1982 [Z 185b]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1715–1721

- [1] Th. Liese, G. Splettstößer, 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 Ertaş
In memoriam Burckhardt Helferich

Die durch Einwirkung von P_4S_{10} auf acylierte Enaminoester erhältlichen heteroanellierten 1,3-Oxazin-6-one **1a**, **b**^[2] sowie der 6-Benzoylamino-3,4-dihydro-2H-thiopyran-5-carbonsäure-ethylester **4** werden mit P_4S_{10} in siedendem Xylol^[3] zu den neuen, tiefroten 1,3-Thiazin-6-thionen **2a**, **b** bzw. **5** (**2a**: 83%, $\text{Fp} = 200^{\circ}\text{C}$; **2b**: 78%, $\text{Fp} = 82^{\circ}\text{C}$; **5**: 65%, $\text{Fp} = 102^{\circ}\text{C}$ ^[4]) sulfuriert.



Sens. = Methyleneblau; $h\nu$: $\lambda > 313\text{ nm}$, 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. Ertaş
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. Ertaş, Universität Bonn 1982; M. E. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Promotionsstipendium. – 14. Mitteilung: [1].