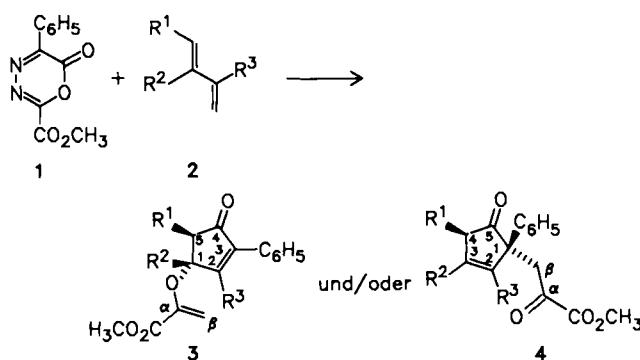


**Die Reaktionskaskade von
6-Oxo-5-phenyl-1,3,4-oxadiazin-2-carbonsäure-
methylester und 1,3-Butadienen zu konjugierten und
nichtkonjugierten Cyclopentenonen****

Von Joachim Hegmann, Manfred Christl*, Karl Peters,
Eva-Maria Peters und Hans Georg von Schnering

Fünfgliedrige Carbocyclen sind Bauelemente zahlreicher Naturstoffe und daher attraktive Synthesenziele^[1]. Da bisher kein Syntheseverfahren mit großer Anwendungsbreite bekannt ist, sind neue Methoden willkommen. Wir berichten hier über Umsetzungen des Titelheterocyclus **1** mit 1,3-Butadienen **2**; diese Reaktionen, obwohl vielstufig, liefern im Eintopfverfahren konjugierte und nichtkonjugierte Cyclopentenone und gestatten auch die Fünfring-anellierung.



So erbrachten die Behandlung von **1** mit 1,3-Butadien **2a** in Tetrachlormethan bei 40°C und anschließendes Rückflußherhitzen mit ca. 20% Ausbeute ein 3 : 1-Gemisch aus dem konjugierten Cyclopentenon-Derivat **3a** und dem nichtkonjugierten Isomer **4a**. Zu **3a** analoge Produkte entstanden mit (*E*)-2-Methyl-1,3-pentadien **2e**, 1-Vinylcyclo-

penten **2f**, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien **2c** (bei 20°C) und zum Teil mit Isopren **2b**. Dagegen gingen aus den Reaktionen von **1** mit (*E*)-3-Methyl-1,3-pentadien **2d**, 1-Vinylcyclohexen **2g**, 1-Vinylcyclohepten **2h**, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien **2c** (bei 80°C) und zum Teil mit Isopren **2b** die nichtkonjugierten Cyclopentenon-Derivate **4** hervor. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengestellt, Tabelle 2 enthält einige spektroskopische Daten. Die angegebene relative Konfiguration von C-1 und C-5 wurde bei **3f** durch NOE-Experimente bewiesen und ist daher auch bei den anderen Verbindungen **3** plausibel. Aus mechanistischen Gründen (siehe unten) folgt daraus die relative Konfiguration von C-1 und C-4 der Verbindungen **4**.

Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische Daten von **3a**, **3c**, **4c** und **7**; NMR (CDCl₃, δ-Werte, Kopplungskonstanten in Hz).

3a : IR (CCl ₄): $\tilde{\nu}$ = 1750 (sh), 1738, 1728 (Keton- und Estercarbonyl), 1629 cm ⁻¹ (C=C)
3c : IR (CCl ₄): $\tilde{\nu}$ = 1750, 1734, 1710 cm ⁻¹ (C=O). - ¹ H-NMR: 1.71 und 2.19 (jeweils s; 1-CH ₃ , 2-CH ₃), 2.64 und 3.16 (jeweils d, $J_{5,5}$ = 18.5; 5-H ₂ , 3.80 (s; OCH ₃), 4.70 und 5.55 (jeweils d, $J_{p,p}$ = 2.5; β-H ₂), 7.31 (o-H), 7.36 (p-H), 7.42 (m-H). - ¹³ C-NMR: 12.4 (q; 2-CH ₃), 24.7 (q; 1-CH ₃), 45.7 (t; C-5), 52.4 (q; OCH ₃), 83.7 (s; C-1), 100.8 (t; C-β), 140.9 (s; C-3), 147.5 (s; C-α), 164.0 (s; CO ₂ CH ₃), 171.1 (s; C-2), 201.4 (s; C-4), 128.3 (besonders intensives Signal, d; m-C, p-C), 129.1 (d; o-C), 130.6 (s; ipso-C)
4c : IR (CCl ₄): $\tilde{\nu}$ = 1753, 1734, 1710 cm ⁻¹ (C=O). - ¹ H-NMR: 1.54 (tq, <i>J</i> mit 3-CH ₃ , \approx 1.0, <i>J</i> mit 4-H ₂ , \approx 2.0; 2-CH ₃), 1.90 (sext, <i>J</i> mit 4-H ₂ , \approx 1.0; 3-CH ₃), 2.96 und 3.06 (jeweils dqq, $J_{4,4}$ = 22.5; 4-H ₂), 3.70 und 3.75 (jeweils d, $J_{p,p}$ = 18.5; β-H ₂), 3.84 (s; OCH ₃), 7.21-7.26 (o-H, p-H), 7.32 (m-H). - ¹³ C-NMR: 10.7 und 14.0 (jeweils q; 2-CH ₃ , 3-CH ₃), 43.2 und 46.4 (jeweils t; C-β, C-4), 53.1 (q; OCH ₃), 61.9 (s; C-1), 131.0 (s; C-3), 132.7 (s; C-2), 160.8 (s; CO ₂ CH ₃), 190.9 (s; C-α), 214.7 (s; C-5), 126.2 (d; o-C), 127.4 (d; p-C), 128.9 (d; m-C), 138.5 (s; ipso-C)
7 : IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1745 cm ⁻¹ (Keton- und Estercarbonyl). - ¹ H-NMR: 1.30 und 1.51 (jeweils s; 1-CH ₃ , 5-CH ₃), 2.20 (d, $J_{8,8}$ = 8.5; 8α-H), 2.63 (d; $J_{4,4}$ = 17.5; 4α-H), 2.64 (dd, $J_{4,8,8}$ = 1.3; 8β-H), 2.87 (dd, 4β-H), 3.73 (s; OCH ₃), 7.12 (o-H), 7.27-7.38 (m-H, p-H). - ¹³ C-NMR: 11.8 und 16.4 (jeweils q; 1-CH ₃ , 5-CH ₃), 40.4 und 51.7 (jeweils t; C-4, C-8), 52.5 (q; OCH ₃), 59.0 (s; C-1), 77.4 (s; C-2), 85.7 und 86.4 (jeweils s; C-5, C-7), 167.1 (s; CO ₂ CH ₃), 208.2 (s; C-3), 127.6 (d; p-C), 128.4 und 129.0 (jeweils d; o-C, m-C), 131.7 (s; ipso-C)

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Schmelzpunkte einiger Produkte der Umsetzungen von **1** mit **2** (50% Überschüß).

2	R ¹	R ²	R ³	Solvans	t ₁ [a]	(T [°C])	t ₂ [a]	(T [°C])	Produkt [b]	Ausb. [%]	Fp [°C]
a	H	H	H	CCl ₄	7	(40)		340	3a , 4a	20	Öl
b	H	CH ₃	H	CH ₂ Cl ₂		120 (20)			3b	13	80-82
	H	CH ₃	H						4b	19	Öl
	H	H	CH ₃		2	(80)	480	(80)	3b'	15	Öl
c	H	CH ₃	CH ₃	CCl ₄				240 (20)	3c [c]	11	Öl
				CCl ₄				3 (80)	4c	51	Öl
d [d]	CH ₃	CH ₃	H	CCl ₄	3	(80)	48	(80)	4d	46	Öl
e	CH ₃	H	CH ₃	CCl ₄	7	(80)	340	(80)	3e	27	96-97
f	(CH ₂) ₃		H	CH ₂ Cl ₂	4	(20)	48	(20)	3f	54	60-61
g	(CH ₂) ₄		H	CCl ₄	2	(80)	48	(80)	4g	43	97-100
h	(CH ₂) ₅		H	CH ₂ Cl ₂			48 (20)		4h	41	61-62

[a] Reaktionszeiten in h: t₁ bezieht sich auf den vollständigen Umsatz von **1** und t₂ auf den des jeweiligen γ-Oxoketens, z. B. **5** in Schema 1. [b] Die Produkte wurden durch Blitzchromatographie (SiO₂, Petrolether/Essigester 4:1) oder Kristallisation (**3f**, **4g**, **4h**) isoliert. Ihre Strukturen sind mit den Elementaranalysen und den spektroskopischen Daten im Einklang (Beispiele siehe Tabelle 2). [c] Neben 38% **7**, das durch Kristallisation und Chromatographie abgetrennt wurde. [d] **2d** (200% Überschüß) wurde als 3 : 1-Gemisch mit seinem (*Z*)-Isomer eingesetzt, das wesentlich langsamer reagierte.

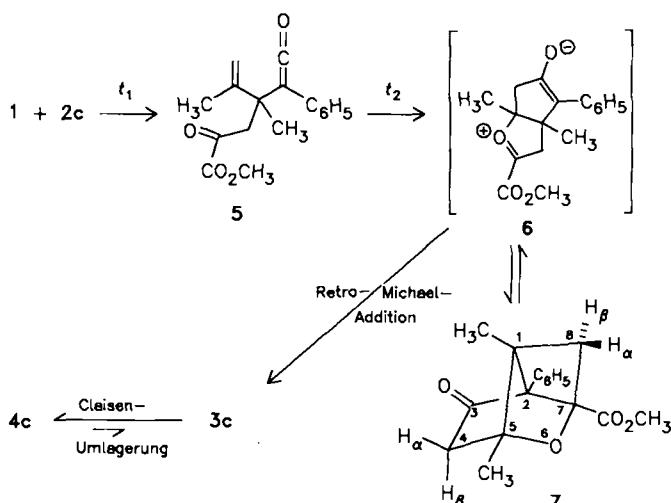
[*] Prof. Dr. M. Christl, Dipl.-Chem. J. Hegmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Dr. K. Peters, E.-M. Peters, Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[**] Cycloadditionen von 1,3,4-Oxadiazin-6-onen (4,5-Diaza-α-pyronen), 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 7. Mitteilung: M. Christl, J. Hegmann, H. Reuchlein, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 6433.

Die Reaktionskaskaden dürften mit der Cycloaddition einer CC-Doppelbindung von **2** an das Diazabutadien-System von **1** beginnen. Bei den nicht symmetrischen Butadienen **2** sollte die unsubstituierte Vinylgruppe die reaktiver sein, und die Orientierung sollte derjenigen bei der Addition von Styrol an **1** entsprechen^[2]. Wie bei normalen Umsetzungen von Olefinen mit **1**^[2] ließen sich die Diels-Alder-Addukte nicht beobachten, jedoch gaben sich deren Folgeprodukte - γ-Oxoketene wie **5** - ausnahmslos durch

eine IR-Bande der Reaktionslösung bei ca. 2100 cm⁻¹ zu erkennen.



Schema 1.

Beim Einsatz von 2,3-Dimethylbutadien 2c konnten wir neben dem γ -Oxoketen 5 (Schema 1) eine weitere Zwischenstufe identifizieren. Sie wurde nach Ausführung der Reaktion in Dichlormethan bei 20°C (1 d) isoliert (67% Ausbeute, $F_p = 133\text{--}136^\circ\text{C}$); laut Röntgenstrukturanalyse handelt es sich um den Tricyclus 7. Eine auffällige Verlängerung zeigen die Vierringbindungen C1-C2 und C2-C7 (159.8 bzw. 160.5 pm), während die Längen aller anderen endocyclischen CC-Bindungen zwischen 151.2 und 154.1 pm liegen^[3]. Beim Erhitzen in Tetrachlormethan auf 80°C wandelte sich 7 in 4c um, wobei 3c als Zwischenstufe nachgewiesen wurde.

Für den Übergang von 5 in 3c und 7 scheint das Zwitterion 6 eine logische Zwischenstufe zu sein. So führt die intramolekulare Addition der Enolatgruppe an die Carbenium-Oxonium-Einheit zu 7. Diese Reaktion ist offenbar bei erhöhter Temperatur reversibel, so daß sich 6 durch Umlagerung im Sinne einer Retro-Michael-Addition zu 3c stabilisieren kann; aus 3c geht durch Claisen-Umlagerung 4c hervor.

Ob die Umsetzungen bei 80°C zu den Brenztraubensäureestern 3 oder den Brenztraubensäureestern 4 führen, hängt wohl von deren relativer thermodynamischer Stabilität ab. Dies folgern wir aus dem Befund, daß Alkylsubstituenten R² zumindest bei 80°C jeweils die Bildung von 4 begünstigen. Die Ausnahme 3f könnte darauf beruhen, daß es eine niedrigere Spannungsenergie als 4f hat; 4f enthält eine CC-Doppelbindung zu einem Brückenkopf.

Die Reaktion 5 → 6 ist ein elektrophiler Angriff der Kettenfunktion auf die α -Vinylgruppe unter Beteiligung des γ -Oxo-Sauerstoffatoms. Aus einer Reihe denkbarer Alternativen bevorzugen wir aufgrund der Reaktionszeiten t_2 (Schema 1, Tabelle 1) einen Zweistufen-Prozeß mit einem zwitterionischen Intermediat, dessen Fünfring außer der Enolateinheit ein carbokationisches Zentrum enthält. Gegenüber diesem Zentrum wirkt im zweiten Schritt die Oxogruppe als Nucleophil. Der langsame Abbau des Ketten-Zwischenproduktes bei R² = H (vgl. t_2 in Tabelle 1 bei 2a, b, e) und dessen schnelle Umwandlung bei R² = Alkyl (vgl. t_2 bei 2c, d, f-h) sprechen für die Erzeugung eines sekundären bzw. tertiären carbokationischen Zentrums.

Eingegangen am 3. Februar,
veränderte Fassung am 30. März 1988 [Z 2602]

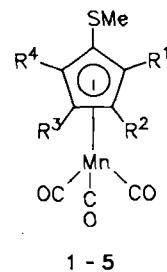
- [1] L. A. Paquette, A. M. Doherty: *Polyquinane Chemistry*. Springer, Berlin 1987, zit. Lit.
 [2] M. Christl, *Gazz. Chim. Ital.* 116 (1986) 1.
 [3] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52845, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Stufenweise Synthese und Kristallstruktur von Tricarbonylpentakis(methylthio)cyclopentadienyl-mangan $\{[C_5(SMe)_5]Mn(CO)_3\}^{**}$

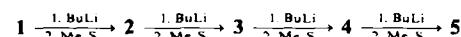
Von Karlheinz Sünkel* und Doris Motz

Komplexe mit funktionell substituierten Cyclopentadienyl-Liganden sind eine interessante Verbindungsklasse^[2]. Die funktionelle Gruppe kann sowohl durch ihren elektronischen Einfluß als auch durch ihre Fähigkeit, weitere Metallfragmente zu koordinieren, von großer Bedeutung für die Reaktivität, etwa die katalytische Aktivität, des Komplexes sein^[3,4]. Während eine Vielzahl von Metallkomplexen mit einer funktionellen Gruppe am Cyclopentadienylring bekannt sind, gibt es nur relativ wenige Beispiele mit fünf derartigen Substituenten R (R = Cl^[5], Br^[6], CO₂Me^[7]). Obwohl die Anionen [C₅(CN)₅]⁰^[8] und [C₅(SMe)₅]⁰^[9] seit einiger Zeit bekannt sind, gelang es bisher nicht, sie als Liganden in π -Komplexe einzubauen. Angesichts des gestiegenen Interesses an mono- und dichalcogen-substituierten Ferrocenen^[10] haben wir eine stufenweise Synthese des Komplexes 5, ausgehend von dem aus [(C₅Cl₄Br)Mn(CO)₃] erhältlichen Komplex 1^[11], entwickelt.

Durch sukzessiven Halogen-Metall-Austausch und Umsetzungen mit Dimethyldisulfan läßt sich jedes Glied der Reihe $\{[\eta^5-C_5Cl_{5-x}(SMe)_x]Mn(CO)_3\}$ mit x = 1-5 erhalten.



1 - 5



R ¹	R ²	R ³	R ⁴
1	Cl	Cl	Cl
2	SMe	Cl	Cl
3	SMe	SMe	Cl
4	SMe	SMe	Cl
5	SMe	SMe	SMe

Bei der Umsetzung von 1 mit BuLi/Me₂S₂ sind prinzipiell zwei Stereoisomere von 2 zu erwarten. Eine Kristallstrukturanalyse zeigt, daß sich das 1,3-disubstituierte Isomer gebildet hat^[11].

[*] Dr. K. Sünkel, D. Motz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[**] Komplexchemie perhalogenierter Cyclopentadiene und Alkine, 2. Mitteilung. Herrn Prof. Dr. W. Beck danken wir für sein förderndes Interesse und die Unterstützung mit Institutsmitteln. - 1. Mitteilung: [1].