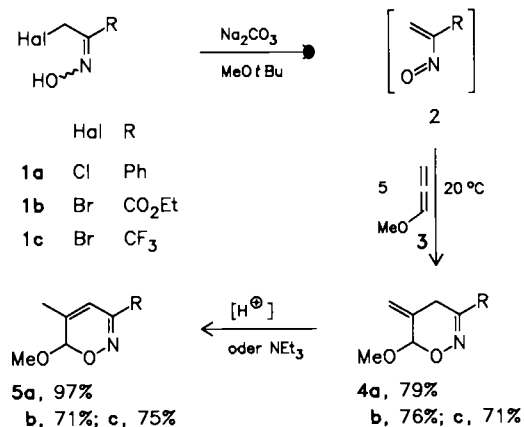


Methoxyallene als Komponenten in Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf: Synthese von 6H-1,2-Oxazinen**

Von Reinhold Zimmer und Hans-Ulrich Reißig*

Acceptorsubstituierte Allene wurden in den letzten Jahren für verschiedene pericyclische Reaktionen genutzt^[1]. Dagegen sind die teilweise viel leichter zugänglichen elektronenreichen Allene praktisch noch nicht verwendet worden. Wir berichten hier über Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf^[2] unter Einsatz verschiedener Methoxyallene.

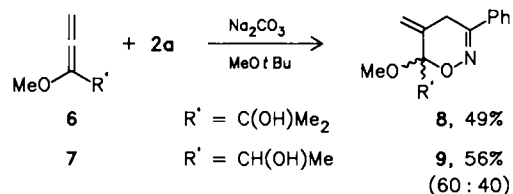
Die aus den α -Halogenoximen **1** und Natriumcarbonat in situ erzeugten Nitrosoalkene^[3] **2** (Schema 1) addieren sich glatt an Methoxyallene **3**^[4] (5 Äquivalente). Von vier denkbaren regioisomeren Cycloaddukten entstehen – wie aufgrund der elektronischen Eigenschaften der Reaktionspartner zu erwarten^[5] – nur die Heterocyclen **4** mit einer exo-Methylen-Gruppe an C-5. Die exocyclische Doppelbindung kann mit Basen oder rascher durch Säurekatalyse in eine konjugierte umgewandelt werden. Dies führt in guten Ausbeuten zu den 6H-1,2-Oxazinen **5**.



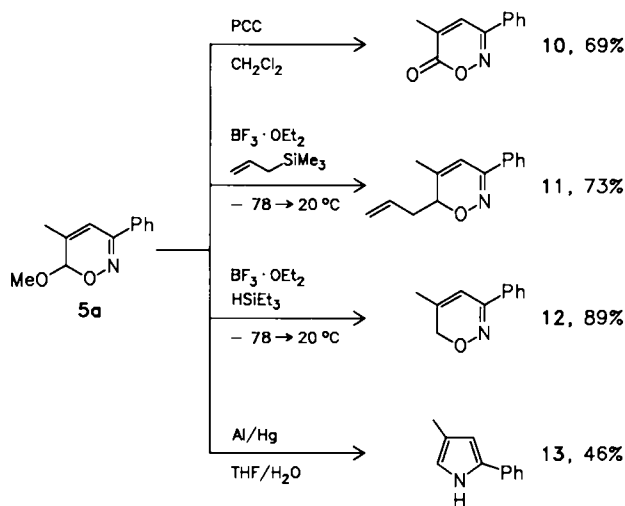
Schema 1. Synthese von 6H-1,2-Oxazinen **5**. Die angegebenen Ausbeuten sind auf **1** bzw. **4** bezogen.

Da sich **3** durch Deprotonierung und Reaktion mit Elektrophilen leicht an C-1 substituieren läßt^[6], konnten auch 1,2-Oxazinderivate mit zwei Substituenten in 6-Position hergestellt werden. Während die Addition von **2** an 1-alkylierte Methoxyallene nur mit mäßigen Ausbeuten gelingt (z. B. 30% Ausbeute bei 1-Methyl-1-methoxyallen und **2a**), ergeben die sterisch bereits recht anspruchsvollen hydroxyalkylierten Allene **6** und **7** die funktionalisierten Heterocyclen **8** bzw. **9** mit höherer Effizienz. Bei der Cycloaddition von **2a** an **7** zu **9** wurde eine geringe Diastereoselektivität (60:40) festgestellt. Auch die Produkte **8** und **9**

können mit Basen in die zu **5** analogen stabileren konjugierten Systeme umgewandelt werden.



1,2-Oxazine sind Verbindungen mit wenig erschlossenem, aber offensichtlichem Synthesepotential^[7]. Deshalb haben wir Umwandlungen der Heterocyclen **5** untersucht. Die Oxidation von **5a** mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) liefert das 1,2-Oxazin-6-on **10**^[8], mit BF₃·OEt₂/Allyltrimethylsilan entsteht unter C-C-Verknüpfung **11**.



Diese Reaktion sollte, ebenso wie die Reduktion mit Triethylsilan in Gegenwart der Lewis-Säure BF₃·OEt₂ zu **12**, über ein Azapyrylium-Ion^[9] als Zwischenstufe verlaufen. Reaktion von **5a** mit Aluminium-Amalgam^[7a] ergibt das Pyrrolderivat **13**^[10]. Diese Reaktionen deuten vielfältige Verwendungsmöglichkeiten für 6H-1,2-Oxazine an. Ta-

Tabelle 1. Physikalische Daten charakteristischer Verbindungen [a].

4a : Kp = 90 °C/0.06 Torr; ¹ H-NMR: δ = 7.76–7.68, 7.45–7.35 (2 m, 2 H; 3 H; Ph), 5.22, 5.12 (2 d, ⁴ J = 2.5 Hz, je 1 H; =CH ₂), 5.21 (s, 1 H; 6-H), 3.51 (s, 3 H; OMe), 3.50, 3.19 (td, d, AB-Teil eines ABXY-Systems, ⁴ J = 2.5, ² J _{AB} = 19.5 Hz, 2 H; 4-H); ¹³ C-NMR: δ = 156.2 (s; C-3), 135.2, 134.9, (2 s; C-5, ipso-C), 129.9, 128.5, 125.5 (3 d; Ph), 112.3 (t; =CH ₂), 99.6 (d; C-6), 55.3 (q; OMe), 19.2 (t; C-4)
5a : Kp = 95 °C/0.06 Torr; ¹ H-NMR: δ = 7.78–7.67, 7.48–7.32 (2 m, 2 H; 3 H; Ph), 6.32 (q, ⁴ J = 1.5 Hz, 1 H; 4-H), 5.31 (s, 1 H; 6-H), 3.53 (s, 3 H; OMe), 2.05 (d, ⁴ J = 1.5 Hz, 3 H; 5-Me); ¹³ C-NMR: δ = 154.1 (s; C-3), 137.5, 134.1 (2 s; C-5, ipso-C), 129.5, 128.6, 126.2 (3 d; Ph), 111.9 (d; C-4), 97.1 (d; C-6), 55.9 (q; OMe), 19.3 (q; 5-Me)
12 : Fp = 31.5–33 °C; ¹ H-NMR: δ = 7.7–7.6, 7.4–7.3 (2 m, 2 H; 3 H; Ph), 6.18 (br. s, 1 H; 4-H), 4.38 (s, 2 H; 6-H), 1.96 (s, 3 H; 5-Me); ¹³ C-NMR: δ = 156.8 (s; C-3), 141.4 (s; C-5), 134.0, 129.8, 128.6, 126.0 (s, 3 d; Ph), 110.9 (d; C-4), 66.5 (t; C-6), 19.6 (q; 5-Me)

[a] Alle Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen sowie passende Spektren. 300 MHz-¹H- und 75.5 MHz-¹³C-NMR-Spektren in CDCl₃ mit TMS als Standard.

* Prof. Dr. H.-U. Reißig, Dipl.-Ing. R. Zimmer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Karl-Winnacker-Stiftung (Hoechst AG) gefördert.

belle 1 enthält wichtige physikalische Daten charakteristischer Verbindungen.

Eingegangen am 14. Juni 1988 [Z 2813]

- [1] a) A. Bosum, S. Blechert, *Angew. Chem.* 100 (1988) 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 558; b) S. E. Denmark, M. A. Harmata, K. S. White, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 4031; c) A. Padwa, S. P. Craig, U. Chiacchio, D. N. Kline, *ibid.* 53 (1988) 2231; d) G. Himbert, D. Fink, K. Diehl, *Chem. Ber.* 121 (1988) 431 sowie frühere Arbeiten dieser Gruppen und dort zit. Lit.
- [2] a) Neuere Übersichten: D. L. Boger, *Tetrahedron* 39 (1983) 2869; D. L. Boger, S. N. Weinreb: *Hetero Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1987; b) zur unvollständig beschriebenen Reaktion von Allen mit einem 1,2,4,5-Tetrazin siehe R. A. Carboni, R. V. Lindsey, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4342; c) kürzlich wurde über die intramolekulare Cycloaddition eines Moleküls mit einer Allen- und einer 1,2-Diazineinheit berichtet: D. L. Boger, S. M. Sakya, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 1445. – Anmerkung bei der Korrektur (5. Okt. 1988): Eine Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf von 3 unter Hochdruckbedingungen wurde kürzlich publiziert: D. L. Boger, K. D. Robarge, *ibid.* 53 (1988) 3373.
- [3] Übersicht: T. L. Gilchrist, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 53.
- [4] S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 87 (1968) 916; F. J. Weiberth, S. S. Hall, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5308.
- [5] MO-Koeffizienten von Methoxyallen: M. Yoshida, Y. Hidaka, Y. Nawata, J. M. Rudzinski, E. Osawa, K. Kanematsu, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1232.
- [6] S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 87 (1968) 1179.
- [7] Siehe dazu a) E. J. Chrystal, T. L. Gilchrist, W. Stretch, *J. Chem. Res. (S)* 1987, 180; *J. Chem. Res. (M)* 1987, 1563 sowie frühere Arbeiten dieser Gruppe; b) C. Hippeli, H.-U. Reißig, *Synthesis* 1987, 77; siehe auch Umwandlungen der verwandten Isoxazoline: V. Jäger, I. Müller, R. Schohe, M. Frey, R. Ehrler, B. Häfele, D. Schröder, *Lect. Heterocycl. Chem.* 8 (1985) 79, zit. Lit.
- [8] A. Padwa, U. Chiacchio, D. N. Kline, J. Perumattam, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2238.
- [9] Zur Bildung von Azapyrylium-Salzen siehe Q. B. Broxterman, H. Hogeveen, R. F. Kingma, F. van Bolhuis, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5722, zit. Lit.
- [10] T. W. Thompson, *Chem. Commun.* 1968, 533.

Tetrakis[bis(trimethylsilyl)ethin]dieisen**

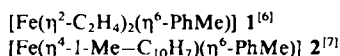
Von Hartmut Schäufele, Hans Pritzkow und Ulrich Zenneck*

Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

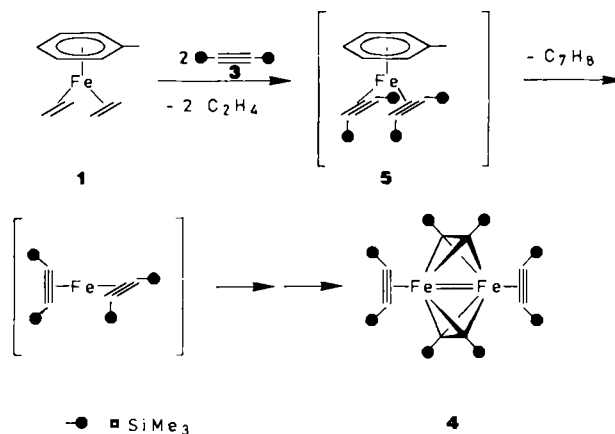
Die Existenz homoleptischer Alkinübergangsmetall-Cluster ist unseres Wissens bislang nur mit einem Beispiel zweifelsfrei belegt, dem Tris[bis(trimethylsilyl)ethin]diplatin^[2], das nach den Spektren eine Dimetallatetrahydranstruktur hat. Da derartige Cluster als Zwischenprodukte bei katalytischen und stöchiometrischen Reaktionen von Alkinen mit Übergangsmetallen von erheblicher Bedeutung sind, hat es nicht an Versuchen zur Synthese weiterer Komplexe dieses Typs gefehlt. Dabei wurde unter anderem die Metallatomchemie eingesetzt^[3], was insbesondere bei Eisen unerwartete Ergebnisse lieferte. So entsteht bei der Kokondensation von Eisenatomen mit 2-Butin Decamethylferrocen^[4] und mit Bis(trimethylsilyl)ethin wurde ein Produkt variabler Zusammensetzung ($[\text{Fe}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_2]_x$, $x = 1.8\text{--}4.0$) erhalten^[5].

Die über eine Metallatomreaktion gut zugänglichen, reaktiven Eisenkomplexe 1 und 2 reagieren mit Alkinen un-

ter katalytischer Cyclotrimerisierung. Dies gilt jedoch nicht für Bis(trimethylsilyl)ethin 3^[1]. Läßt man Gemische



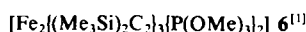
aus 1 oder 2 und 3 bei Raumtemperatur mehrere Tage ruhig stehen, kristallisiert 4 (Tetrakis[bis(trimethylsilyl)ethin]dieisen) fast analysenrein in großen, schwarzglänzenden Kristallen, die als einzige Verunreinigung 0.1 bis maximal 0.3% metallisches Eisen enthalten.



Die Ausbeute liegt zwischen 70 und 98%, unabhängig davon, welche der Reaktionskomponenten im Überschuß vorhanden ist. 4 ist bei Raumtemperatur in den gängigen polaren und unpolaren Lösungsmitteln schwerlöslich und als Feststoff nur wenig luftempfindlich. Zur Reinigung von metallischem Eisen wird 4 in großen Volumina Toluol bei 80°C aufgenommen, die Lösung mit Ferritstückchen gerührt und filtriert. Bei 20°C kristallisiert 4 wieder aus. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt 4 zwei Singulets bei $\delta = 0.3$ und -0.2 im Verhältnis 1:1. ¹³C-NMR-Spektren konnten wegen der geringen Löslichkeit von 4 nicht erhalten werden.

Die fast quantitative Bildung von 4 aus 1 oder 2 und 3 erklärt sich zwanglos, wenn man als Intermediat das Bis(alkin)(toluol)eisen 5 annimmt.

Normalerweise lagern Verbindungen vom Typ 5 zu Ferrocen um^[1], ein Reaktionsweg der im Fall von 3 als Alkinligand durch die großen Substituenten verbaut wird. Wird stattdessen der Toluolligand abgespalten, entsteht ein Bis(alkin)eisen, das über mindestens eine weitere Zwischenstufe formal dimerisiert. Die Existenz einer weiteren Zwischenstufe folgt aus einem Abfangexperiment mit Trimethylphosphit bei -20 bis 0°C , das den strukturell noch nicht aufgeklärten paramagnetischen Zweikernkomplex 6



in guten Ausbeuten liefert. Weder 5 noch 4 kommen als direkte Vorstufen von 6 infrage, da 5 mit Trimethylphosphit Tris(trimethylphosphit)(bis(trimethylsilyl)ethin)eisen liefert^[1] und 4 erst ab etwa 80°C und nur in sehr kleiner Ausbeute mit Trimethylphosphit zu 6 reagiert. Im Gegensatz zu vielen anderen Zweikernkomplexen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen^[8] hat sich 4 bislang als recht reaktionsträge erwiesen.

[*] Dr. U. Zenneck, Dipl.-Chem. H. Schäufele, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Reaktive π -Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. – 6. Mitteilung: [1].