

clo[2.2.2]octa-5,7-dien-3-on (2-Aza-barrelenon) (2) (Ausb. 6–8%, farbloses Kristallpulver, $F_p = 151^\circ\text{C}$ (Sublimation bei $80^\circ\text{C}/0.01\text{ mbar}$)) (siehe Tabelle 1).

Die Umwandlung von (2) in 3-Methoxy-2-aza-bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien (3-Methoxy-2-aza-barrelen) (9) (Ausb. 75%, farbloses, angenehm eukalyptusartig/„aromatisch“ riechendes Öl, $K_p = 80^\circ\text{C}/0.01\text{ mbar}$) (siehe Tabelle 1) gelingt schließlich mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat nach bekanntem Verfahren (vgl. [9b]). Das Produkt zerfällt langsam bei Raumtemperatur; bei der Destillation (80°C) ist die Zersetzung aber noch nicht merklich. (9) ist thermisch weniger stabil als (6); dies könnte man auf einen antiaromatischen Effekt zurückführen.

Eingegangen am 25. Februar 1980 [Z 469]

nen Typ der unter Konfigurationserhaltung verlaufenden [2+2]-Cycloreversionen und ist daher von mechanistischem Interesse^[2]. Bisher blieb unklar, ob sie synchron oder über eine Zwischenstufe (Z) abläuft. Wir fanden bei kinetischen Untersuchungen den ersten deutlichen Hinweis auf Z.

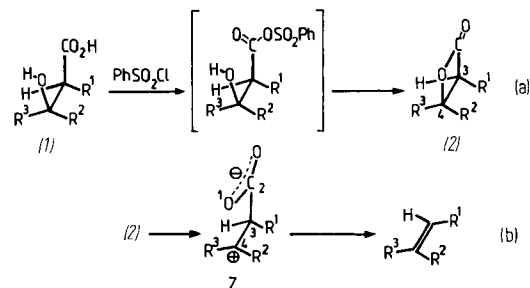


Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die thermische Decarboxylierung von (2) in 1,2-Dichlorbenzol [a].

Lacton	R ¹	R ²	R ³	Konfig.	$k \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$ (bei $^\circ\text{C}$)	$Q = k(\text{trans-2})/$ $k(\text{cis-2})$ [b]
(2a)	<i>t</i> Bu	Ph	H	<i>cis</i>	1.14 (140.0)	250
(2b)	<i>t</i> Bu	H	Ph	<i>trans</i>	4.36 (100.0)	
(2c)	Ph	<i>t</i> Bu	H	<i>cis</i>	1.42 (140.0)	
(2d)	Ph	H	<i>t</i> Bu	<i>trans</i>	3.76 (140.0)	2.7
(2e)	CH_3	Ph	H	<i>cis</i>	68.6 (140.0)	
(2f)	CH_3	H	Ph	<i>trans</i>	32.5 (100.0)	26
(2g)	<i>t</i> Bu	2,6- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	H	<i>cis</i>	0.391 (175.0)	
(2h)	<i>t</i> Bu	H	2,6- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$	<i>trans</i>	3.40 (140.0)	390
(2i)	<i>t</i> Bu	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	H	<i>cis</i>	9.80 (100.0)	
(2j)	<i>t</i> Bu	H	4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	<i>trans</i>	37.3 (50.0)	

[a] Alle β -Lactone (2) (Ausbeute 82–93%) wurden spektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert. Als Beispiele seien die IR- und ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , TMS, 60 MHz) von (2a–d) angegeben: (2a): $F_p = 88\text{--}89^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1810 ($\text{C}=\text{O}$), 1130 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 0.85$ (s, 9H, *t*Bu), 3.90 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}-\text{tBu}$), 5.70 (d, $J = 6.5\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}-\text{O}$), 7.42 (s, 5H, Phenyl-H); (2b): $F_p = 38\text{--}39^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1835 ($\text{C}=\text{O}$), 1115 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 1.13$ (s, 9H, *t*Bu), 3.38 (d, $J = 4\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}-\text{tBu}$), 5.35 (d, $J = 4\text{ Hz}$, 1H, $\text{CH}-\text{O}$), 7.42 (s, 5H, Phenyl-H); (2c): $F_p = 86.5\text{--}87^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1810 ($\text{C}=\text{O}$), 1110 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 0.80$ (s, 9H, *t*Bu), AB-System ($\delta_A = 4.33$, $\delta_B = 4.96$, $J = 7\text{ Hz}$), 7.18 (s, 5H, Phenyl-H); (2d): $F_p = 39.0\text{--}39.5^\circ\text{C}$; IR (Film): 1820 ($\text{C}=\text{O}$), 1120 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} ; ^1H -NMR: $\delta = 1.05$ (s, 9H, *t*Bu), AB-System ($\delta_A = 4.25$, $\delta_B = 4.52$, $J_{AB} = 4\text{ Hz}$), 7.30 (s, 5H, Phenyl-H). [b] Zum *cis-trans*-Reaktivitätsvergleich bei unterschiedlichen Meßtemperaturen wurde jeweils der $k(\text{cis-2})$ -Wert anhand der Aktivierungsparameter auf die niedrigere Meßtemperatur des $k(\text{trans-2})$ -Wertes extrapoliert.

- [1] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 93, 6193 (1971).
- [2] a) R. Gompper, K.-H. Eitzbach, Angew. Chem. 90, 630 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 603 (1978); b) R. Gompper, H.-U. Wagner, ibid. 88, 389 (1976) bzw. 15, 321 (1976); c) R. Gompper, K.-H. Eitzbach, ibid. 91, 500 (1979) bzw. 18, 470 (1979).
- [3] S. Kikkawa, R. L. Bartosiewicz, S. I. Miller, J. Org. Chem. 27, 320 (1962).
- [4] G. Leroy, D. Peeters, J.-L. Ruelle, J. Chim. Phys. 71, 475 (1974).
- [5] H. Sliwa, Y. Le Bot, Tetrahedron Lett. 1977, 4129.
- [6] a) E. B. Sheinin, G. E. Wright, C. L. Bell, L. Bauer, Heterocycl. Chem. 5, 859 (1968); P. S. Mariano, P. L. Huesman, R. L. Beamer, D. Dunaway-Mariano, Tetrahedron 34, 2617 (1978); b) U. Heep, ibid. 31, 77 (1975).
- [7] H. Tomisawa, H. Hongo, Chem. Pharm. Bull. 18, 925 (1970).
- [8] H. H. Westberg, H. J. Dauben, Tetrahedron Lett. 1968, 5123; P. Radlick, R. Klem, S. Spurlock, J. J. Sims, E. E. van Tamelen, T. Whitesides, ibid. 1968, 5117.
- [9] a) W. Schneider, P. Dillmann, Chem. Ber. 96, 2377 (1963); b) L. A. Paquette, J. R. Malpass, T. J. Barton, J. Am. Chem. Soc. 91, 4714 (1969); c) M. Takeda, M. Kawamori, H. Inoue, K. Noguchi, S. Nurimoto, Chem. Pharm. Bull. 25, 775 (1977); d) R. Borne, C. R. Clark, J. M. Holbrook, J. Med. Chem. 16, 853 (1973).

Thermische Decarboxylierung von β -Lactonen: Sterische Mesomeriehemmung als Hinweis auf eine zwitterionische Zwischenstufe

Von Johann Mulzer, Matthias Zippel und Gisela Brüntrup^[*]
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die thermische Decarboxylierung von β -Lactonen (2-Oxetanonen) wurde vielfach zur stereospezifischen Synthese von Olefinen herangezogen^[1]. Diese Reaktion gehört zum selte-

Die β -Lactone (2) (siehe Tabelle 1) wurden auf konventionellem Weg^[1d,e,h] aus den 3-Hydroxycarbonsäuren (1) hergestellt [Gl. (a)]; bemerkenswerterweise entsteht aus den *threo*-Säuren stets das *trans*-, aus den *erythro*-Säuren das *cis*-Lacton.

Die Kinetik der Decarboxylierung von (2) verfolgten wir ^1H -NMR-spektroskopisch. Mechanistisch besonders aussagekräftig ist der Geschwindigkeitsvergleich *cis-trans*-isomerer Lactone (Tabelle 1). Für einen Synchronprozeß erwartet man, daß $k(\text{cis}) > k(\text{trans})$ ist, denn auf dem Weg vom β -Lacton zum Olefin rücken die Substituenten infolge der Winkelaufweitung auseinander. Die Spannung sollte dadurch bei der *cis*-Verbindung viel stärker als bei der *trans*-Verbindung abnehmen. Wie Tabelle 1 zeigt, decarboxyliert jedoch das *trans*-Lacton im allgemeinen weit schneller. Dies ist mit einem Synchronmechanismus unvereinbar, jedoch mit einem Reaktionsverlauf über eine Zwischenstufe Z in Einklang [Gl. (b)].

Entscheidend ist die Stabilisierung des ungesättigten Zentrums an C-4 von Z. Bei (2b) kann sich die 4-Phenylgruppe in die Ebene des entstehenden sp^2 -Kohlenstoffs drehen, bei (2a) nicht: Hier erzwingt der sperrige *cis*-ständige 3-*tert*-Butyl-Substituent eine verdrillte Anordnung. Die Folge ist ein Geschwindigkeitsquotient Q ($k(2b)/k(2a)$) von 250! Konsequenterweise ist Q beim Paar (2c)/(2d), das an C-4 nur eine schwach stabilisierende *tert*-Butylgruppe enthält, um ca. zwei Zehnerpotenzen kleiner. Ähnlich weist auch der Geschwindigkeitsvergleich der vier Isomere (2a)–(2d) deutlich auf die Beteiligung von Z hin: (2b), dessen Z über die weit-aus wirksamste C-4-Stabilisierung verfügt, zerfällt 100- bis 350mal rascher als (2a), (2c) und (2d), deren Reaktivitätsunterschiede gering sind.

[*] Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. M. Zippel, G. Brüntrup
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

Ein hoher Wert für Q bei der Thermolyse *cis-trans*-isomerer Lactone ist also an zwei Voraussetzungen gebunden: Das Vorhandensein einer 4-Arylgruppe und deren möglichst weitgehende Verdrillung in Z. Dies wird durch die Paare (2e)/(2f) ($R^1 = \text{CH}_3$, daher geringe Verdrillung) und (2g)/(2h) (sperrige Gruppen an C-3 und C-4, daher starke Verdrillung) aufs neue bestätigt: Gemessen am Paar (2a)/(2b) fällt Q auf 1/10 ab bzw. steigt aufs 1.6fache an.

Ist Z ein Zwitterion oder ein Diradikal? Diese Frage konnten wir durch ein Hammett-Diagramm für die Aryl-Analoga von (2b) zugunsten des Zwitterions beantworten (*p*-Substituenten: NO_2 , CN , Cl , CH_3 , OCH_3 , σ^+ -Korrelation^[3], $\rho = -3.4$ mit $r = 0.992$).

Das letzte Isomerenpaar (2i)/(2j) in Tabelle 1 bestätigt diese Vorstellungen: Bei (2i) ist die Arylgruppe in Z verdrillt; das Carbeniumzentrum an C-4 profitiert daher nur wenig vom +M-Effekt des *p*- CH_3O -Substituenten, (2j) dagegen stark. Q wird deshalb besonders groß.

Daß die Decarboxylierung trotz der acyclischen Zwischenstufe Z unter Konfigurationserhaltung verläuft, ist zwar erstaunlich, doch leicht erklärbar. Z kann als Hetero-tetramethylen aufgefaßt werden; die für Tetramethylene (1,4-Butandiyole) berechnete^[4] und experimentell bestätigte^[5] Rotationshemmung durch „through-bond“- und „through-space“-1,4-Wechselwirkung der terminalen Zentren läßt sich auch für Z erwarten.

Eingegangen am 22. November 1979 [Z 468a]

- [1] a) Übersichten: J. Faulkner, *Synthesis* 1971, 175; A. S. Arora, I. K. Ugi in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Bd. V/1b. Thieme, Stuttgart 1972; b) D. S. Noyce, E. H. Banitt, *J. Org. Chem.* 31, 4043 (1966); c) O. L. Chapman, W. R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2333 (1968); d) W. Adam, J. Baeza, J.-C. Liu, *ibid.* 94, 2000 (1972); e) S. Mageswaran, M. U. S. Sultanbawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1976, 884; f) J. A. Marshall, H. Fauble, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 948 (1970); g) J. A. Marshall, L. J. Karas, *ibid.* 100, 3615 (1978); h) J. Mulzer, A. Pointner, A. Chucholowski, G. Brüntrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 52.
- [2] Kinetische Daten sind nur spärlich verfügbar: T. Imai, S. Nishida, *J. Org. Chem.* 44, 3574 (1979); H. O. Krabbenhoft, *ibid.* 43, 1305 (1978).
- [3] H. C. Brown, J. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1913 (1957); 80, 4979 (1958).
- [4] R. Gleiter, W. D. Stohrer, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* 55, 893 (1972); G. A. Segal, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7892 (1974); R. Gleiter, *Angew. Chem.* 86,

2-Thietanimine aus α -deprotonierten β -Lactonen und Phenylisothiocyanat – eine neue Vierring-Vierring-Umcyclisierung

Von Johann Mulzer und Thomas Kerkmann^[*]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

2-Thietanimine sind eine seltene Stoffklasse, für die bisher nur zwei Beispiele beschrieben waren^[1]. Wir fanden nun einen neuen Zugang. Deprotoniert man β -Lactone (2-Oxetanone) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) und setzt das entstehende Anion (1)^[2] mit Phenylisothiocyanat um, erhält man nach hydrolytischer Aufarbeitung das *N*-Phenylthietanimin (4)^[3] und das Thioamid (6), die sich schichtchromatographisch trennen lassen. Im Bruttoverlauf wird also das Strukturelement CO_2 gegen PhNCS ausgetauscht. Die anionischen Zwischenstufen (2), (3) und (5) lassen sich bei den Isopropyl-Derivaten durch Methylierung abfangen.

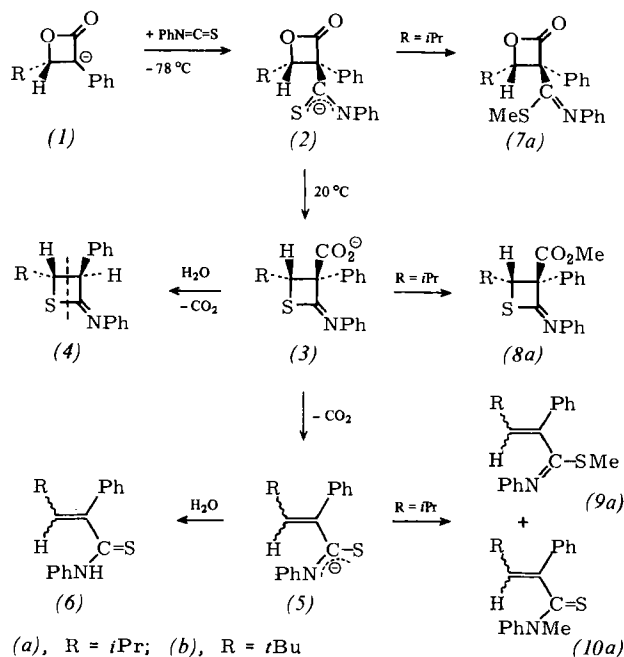


Tabelle 1. Einige Daten der dargestellten Verbindungen. Korrekte CHNS-Analysenwerte liegen vor. (a): R = *i*Pr, (b): R = *t*Bu.

	¹ H-NMR (CDCl ₃ , 60 MHz, TMS int., δ -Werte)	IR [cm ⁻¹]
(4a) gelbl. Öl	0.99 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, CH ₃), 1.8–2.5 (m, 1H, CHMe ₂), 3.48 (dd, $J = 4.5$ u. 8.5 Hz, 4-H), 4.78 (d, $J = 4.5$ Hz, 3-H), 6.82–7.60 (m, 10 Phenyl-H)	(Film): 2960 (CH), 1659 (C=N), 1593, 1490, 693
(6a) gelbl. Krist., Fp = 92–93 °C	1.02 (d, $J = 6$ Hz, 6H, CH ₃), 2.0–2.7 (m, 1H, CHMe ₂), 7.1–7.6 (m, 12H, Phenyl-H + 3-H + NH)	(KBr): 3310 (NH), 2970 (CH), 1632 (C=C), 1512, 1352 (Amid-I u. -II)
(4b) gelbl. Öl	1.03 (s, <i>t</i> Bu), 3.67 (d, $J = 4.5$ Hz, 4-H), 4.84 (d, $J = 4.5$ Hz, 3-H), 6.9–7.7 (m, 10 Phenyl-H)	(Film): 2960 (CH), 1662 (C=N), 695
(6b) gelbl. Krist., Fp = 75.5–76.5 °C	0.93 (s, <i>t</i> Bu), 7.15–7.5 (m, 10 Phenyl-H), 7.63 (s, 3-H), 8.40 (br. s, NH)	(KBr): 3330 (NH), 2965 (CH), 1625 (C=C), 1536, 1352 (Amid-I u. -II)
(7a) farbl. Krist., Fp = 129.5–130 °C	0.62 u. 0.98 (2d, $J = 6$ Hz, 6H, diast. CH ₃), 1.2–1.9 (m, 1H, CHMe ₂), 2.00 (s, S—CH ₃), 5.38 (d, $J = 10$ Hz, 4-H), 6.8–7.6 (m, 10 Phenyl-H)	(KBr): 1980 (CH), 1820 (C=O), 1126 (C—O), 703
(8a) hellgelbe Würfel, Fp = 74–75.5 °C	0.70 u. 0.80 (2d, $J = 6$ Hz, 6H, diast. CH ₃), 1.2–2.0 (m, 1H, CHMe ₂), 3.85 (s, OCH ₃), 4.44 (d, $J = 9.5$ Hz, 4-H), 6.9–7.6 (m, 10 Phenyl-H)	(KBr): 2960 (CH), 1734 (C=O), 1662 (C=N), 1230 (C—O), 698
(9a)/(10a) 63:37-Gemisch vom Fp = 63–65 °C	(9a): 0.93 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, CH(CH ₃) ₂), 2.4–3.0 (m, 1H, CHMe ₂), 2.53 (s, S—CH ₃), 5.66 (d, $J = 10.5$ Hz, 3-H), 6.5–7.7 (m, 10 Phenyl-H) (10a): 1.18 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, CH(CH ₃) ₂), 2.11 (s, N—CH ₃), 2.4–3.0 (m, 1H, CHMe ₂), 6.05 (d, $J = 10$ Hz, 3-H), 6.5–7.7 (m, 10 Phenyl-H)	(9a)/(10a) (KBr): 2960 (CH), 1628 (C=N), 1046 (C—S)

770 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 696 (1974); P. Hoffmann, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* 1974, 159.

[5] R. Huisgen, G. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5094 (1973).

[*] Dr. J. Mulzer, T. Kerkmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2