

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 $80^\circ\text{C}/0.01$ 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, $K_p = 80^\circ\text{C}/0.01$ mbar) (siehe Tabelle 1) gelingt schließlich mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat nach bekanntem Verfahren (vgl. ^{19b}). 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]

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 $[\text{°C}]$) | $Q = k(\text{trans}-2)/k(\text{cis}-2)$ [b] |
|--------|-----------------|---|---|---------|--|---|
| (2a) | tBu | Ph | H | cis | 1.14 (140.0) | |
| (2b) | tBu | H | Ph | trans | 4.36 (100.0) | 250 |
| (2c) | Ph | tBu | H | cis | 1.42 (140.0) | |
| (2d) | Ph | H | tBu | trans | 3.76 (140.0) | 2.7 |
| (2e) | CH ₃ | Ph | H | cis | 68.6 (140.0) | |
| (2f) | CH ₃ | H | Ph | trans | 32.5 (100.0) | 26 |
| (2g) | tBu | 2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃ | H | cis | 0.391 (175.0) | |
| (2h) | tBu | H | 2,6-Cl ₂ C ₆ H ₃ | trans | 3.40 (140.0) | 390 |
| (2i) | tBu | 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ | H | cis | 9.80 (100.0) | |
| (2j) | tBu | H | 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ | trans | 37.3 (50.0) | 1100 |

[a] Alle β-Lactone (2) (Ausbeute 82–93%) wurden spektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert. Als Beispiele seien die IR- und ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, TMS, 60 MHz) von (2a–d) angegeben: (2a): $F_p = 88–89^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1810 (C=O), 1130 (C—O) cm⁻¹; ¹H-NMR: $\delta = 0.85$ (s, 9 H, tBu), 3.90 (d, $J = 6.5$ Hz, 1 H, CH—tBu), 5.70 (d, $J = 6.5$ Hz, 1 H, CH—O), 7.42 (s, 5 H, Phenyl-H); (2b): $F_p = 38–39^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1835 (C=O), 1115 (C—O) cm⁻¹; ¹H-NMR: $\delta = 1.13$ (s, 9 H, tBu), 3.38 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, CH—tBu), 5.35 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, CH—O), 7.42 (s, 5 H, Phenyl-H); (2c): $F_p = 86.5–87^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1810 (C=O), 1110 (C—O) cm⁻¹; ¹H-NMR: $\delta = 0.80$ (s, 9 H, tBu), AB-System ($\delta_A = 4.33$, $\delta_B = 4.96$, $J = 7$ Hz), 7.18 (s, 5 H, Phenyl-H); (2d): $F_p = 39.0–39.5^\circ\text{C}$; IR (Film): 1820 (C=O), 1120 (C—O) cm⁻¹; ¹H-NMR: $\delta = 1.05$ (s, 9 H, tBu), AB-System ($\delta_A = 4.25$, $\delta_B = 4.52$, $J_{AB} = 4$ Hz), 7.30 (s, 5 H, 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.

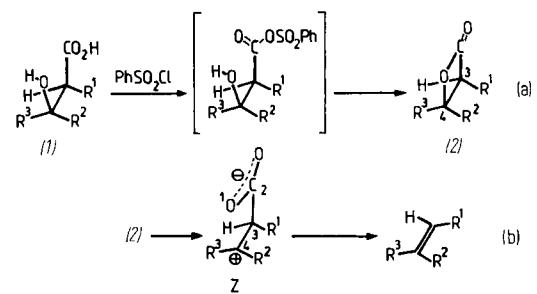
- [1] M. J. Goldstein, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 93, 6193 (1971).
- [2] a) R. Gompper, K.-H. Etzbach, Angew. Chem. 90, 630 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 603 (1978); b) R. Gompper, H.-U. Wagner, ibid. 88, 389 (1976) bzw. 15, 321 (1976); c) R. Gompper, K.-H. Etzbach, ibid. 91, 500 (1979) bzw. 18, 470 (1979).
- [3] S. Kikkawa, R. L. Bartosiewics, S. J. 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 Mesomeriehinderung 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-

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.



[*] Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. M. Zippel, G. Brüntrup
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 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*-CH₃O-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. Pointhaler, 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, 770 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 696 (1974); P. Hofmann, R. Gleiter, Tetrahedron Lett. 1974, 159.
- [5] R. Huisgen, G. Steiner, J. Am. Chem. Soc. 95, 5094 (1973).

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

Von Johann Mulzer und Thomas Kerkemann^[*]

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-Oxetane) 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 CO₂ gegen PhNCS ausgetauscht. Die anionischen Zwischenstufen (2), (3) und (5) lassen sich bei den Isopropyl-Derivaten durch Methylierung abfangen.

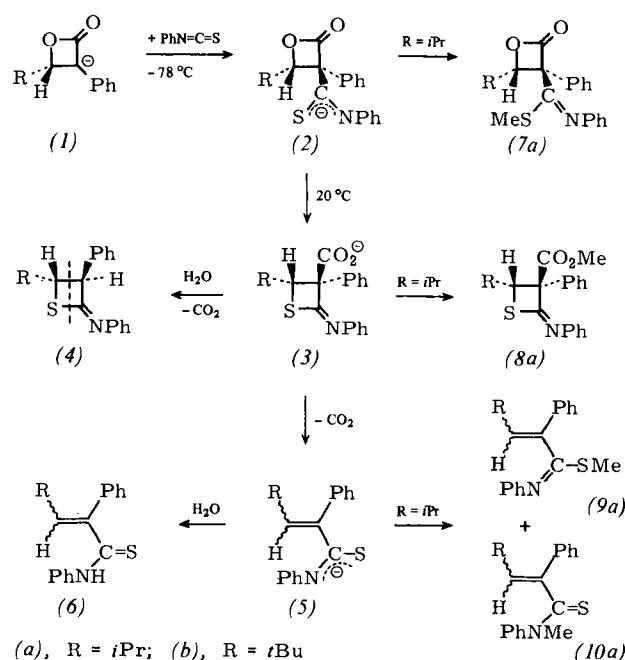


Tabelle 1. Einige Daten der dargestellten Verbindungen. Korrekte CHNS-Analysenwerte liegen vor. (a): $R = i\text{Pr}$; (b): $R = t\text{Bu}$.

| | 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 (KBr): 3310 (NH), 2970 (CH), 1632 (C=C), 1512, 1352 (Amid-I u. -II) |
| (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, 12 H, Phenyl-H + 3-H + NH) | (Film): 2960 (CH), 1662 (C=N), 695 |
| (4b) gelbl. Öl | 1.03 (s, $t\text{Bu}$), 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) | (KBr): 3330 (NH), 2965 (CH), 1625 (C=C), 1536, 1352 (Amid-I u. -II) |
| (6b) gelbl. Krist., Fp = 75.5–76.5 °C | 0.93 (s, $t\text{Bu}$), 7.15–7.5 (m, 10 Phenyl-H), 7.63 (s, 3-H), 8.40 (br. s, NH) | (KBr): 2960 (CH), 1662 (C=N), 695 |
| (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) |

[*] Dr. J. Mulzer, T. Kerkemann

Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2