

Reaktionen cyclischer Oxalylverbindungen, 35^[1]Untersuchung von Reaktionsmechanismen durch Isotopenmarkierung, 11^[2]

Zur Umsetzung von 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dion mit S-Heterocumulenen – Präparative und mechanistische Aspekte^[3]

Werner Heilmayer^a, C. Oliver Kappe^a, Heinz Sterk^a, Gert Kollenz^{**}, Karl Peters^b, Eva-Maria Peters^b, Hans Georg von Schnering^b und Leonhard Walz^b

Institut für Organische Chemie der Universität Graz^a,
Heinrichstraße 28, A-8010 Graz

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 15. März 1993

Key Words: Furan-2,3-diones / Pyrrol-2,3-diones / Cumulenes, S-hetero / Cycloaddition reactions / ¹⁷O Labeling

Reactions of Cyclic Oxalyl Compounds, 35^[1]. – Mechanistic Investigation Aided by Isotopic Labeling, 11^[2]. – On the Reaction of 4-Benzoyl-5-phenylfuran-2,3-dione with S-Heterocumulenes – Preparative and Mechanistic Aspects^[3]

The furan-2,3-dione **1** combines with *N*-sulfinylamines or sulfur diimides to afford the pyrrole-2,3-diones **2**, while with *N*-tosylsulfinylamine the (α -iminobenzyl)furandione **3** is obtained. (α -Iminobenzyl)pyrrolediones **4** are formed in the reaction of **2c** with *N*-tosylsulfinylamine or from **3** with *N*-tosylsulfur diimides. Diisopropylcarbodiimide and the pyrroledione **2c** or the (iminobenzyl)furandione **3a** undergo [4 + 2]

cycloaddition reactions accompanied by novel and surprising rearrangements to furnish the bicyclic compounds **5** and **6**, respectively. The molecular skeleton of **6** was confirmed by an X-ray diffraction analysis. With the aid of ¹⁷O-labeling experiments and ¹⁷O-NMR spectroscopy mechanistic pathways including novel rearrangements were made evident.

Das aus der endocyclischen C=C- und der Benzoylgruppe an C-4 bestehende 1,3-Oxadien-System von **1**^[4] reagiert mit Mehrfachbindungssystemen im Sinne von Hetero-Diels-Alder-Reaktionen. Über Umsetzungen mit Isocyanaten^[5], Carbodiimiden^[6] oder Keteniminen^[7] ist bereits berichtet worden. Die primär gebildeten [4 + 2]-Addukte konnten in keinem Fall isoliert werden^[8]. Diese stabilisierten sich vielmehr durch Furandion-Furandion- bzw. „long-range“-Dimroth-Umlagerungen, was durch ¹⁷O-Markierungsexperimente bestätigt werden konnte^[2].

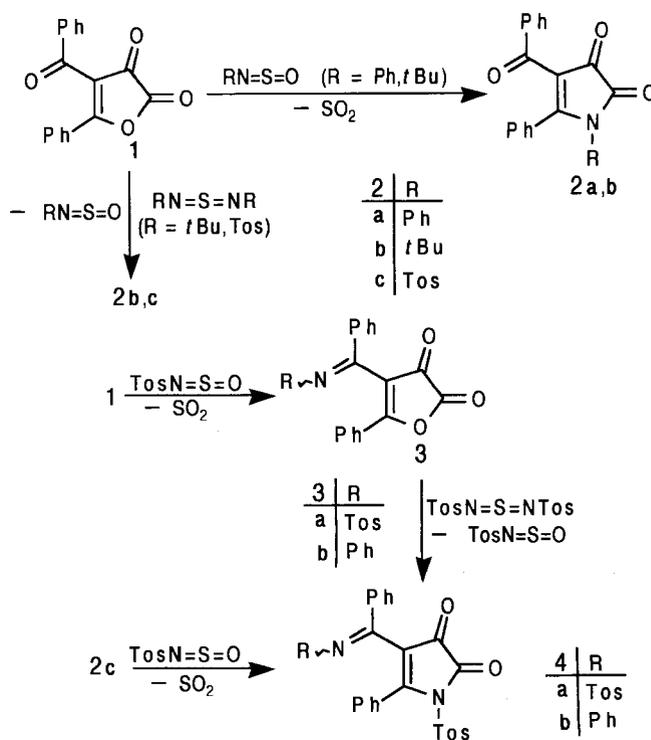
In der vorliegenden Arbeit werden Umsetzungen von **1** mit *N*-Sulfinylaminen sowie Schwefeldiimiden beschrieben. Die Reaktionsmechanismen wurden mittels ¹⁷O-Markierung untersucht.

A) Präparative Aspekte

Das Furandion **1** setzt sich mit Sulfinylaminen (60 °C, kein Lösungsmittel, R = Ph, *t*Bu) unter SO₂-Freisetzung zu den Pyrrol-2,3-dionen **2a**^[9], **b** um^[10]. Bei der direkten Reaktion von Tos-N=S=O mit **1** bei 60 °C entsteht jedoch das Furan **3a**, wie ein Vergleich der IR-Spektren zu erkennen gibt. Während Pyrrol-2,3-dione C=O-Absorptionen bei 1785 bis 1770 cm⁻¹ zeigen^[9], absorbieren Furan-2,3-dione bei 1810 bis 1830 cm⁻¹^[11,15,16]. Auch bei längerem Erwärmen von **3a** auf knapp unterhalb der Zersetzungstemperatur (135 °C) tritt die an anderen Iminofurandionen beobachtete O→N-Umacylierung^[6] zum Pyrroldion („long-range“-Dimroth-

Umlagerung)^[13] nicht auf. Der Grund hierfür dürfte in der verminderten Nucleophilie des Stickstoffatoms liegen.

Schema 1



Die Umsetzung von Schwefeldiimiden (R = Tos, *t*Bu) mit **1** liefert unter R-N=S=O-Abspaltung wiederum die Pyrrol-2,3-dione **2b,c**. Während jedoch das elektronenreiche Di-*tert*-butylschwefeldiimid erst bei 75 °C mit **1** reagiert, erfolgt die Umsetzung von **1** mit dem elektronenarmen Ditosylschwefeldiimid bereits bei Raumtemperatur, wobei das hydrolyse-empfindliche Tos-N=S=N-Tos zweckmäßigerweise durch Pyridin-katalysierte Disproportionierung von Tos-N=S=O in situ erhalten wird^[14] (Schema 1). Ähnlich reagiert Tos-N=S=N-Tos mit **3**^[5] zu den Pyrroldionen **4**. Verbindung **4a** kann auch durch Reaktion von **2c** mit Tos-N=S=O bei Temperaturen um 100 °C hergestellt werden (Schema 1 und Tabellen 1, 2).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den ¹³C-NMR-Spektren der Pyrroldione **2a** und **2c**, **4a**, **b** sowie der Furandione **1** und **3** (in CDCl₃); Ring-C-Atome und quartäre Aryl-C^[6]

Verb.	C-2	C-3	C-4	C-5	PhC=Y	quartäre Aryl-C
2a ^[11]	157.1 (s)	178.7 (s)	112.9 (s)	173.6 (s)	188.3 (t, 4.2Hz)	136.8, 134.2 (7.3Hz) (t, 7.5Hz) 133.2 (t, 6.2Hz)
2c	155.7 (s)	176.1 (s)	120.1 (s)	170.7 (t, 3.2Hz)	188.1 (t, 4.8Hz)	134.5, 136.0 147.1
4a	156.2 (s)	174.8 (s)	119.6 (s)	166.6 ⁺ (t, 3.5Hz)	164.4 ⁺ (t, 4.8Hz)	132.8, 135.1, 144.8, 147.4
4b	156.7 ⁺	177.3	120.6	166.8	157.4 ⁺	134.0, 137.4, 146.7, 150.1
3a	153.5	175.1	112.8	172.7	166.4	135.5, 136.0, 144.6
1 ^[11]	153.3 (s)	175.7 (s)	116.7 (s)	177.1 (dt, 4.8 und 1.4Hz)	188.6 (t, 4Hz)	125.7, 137.2 (t, 7Hz)(t, 7Hz)

^[a] Die Signale der mit ⁺ gekennzeichneten Werte können jeweils vertauscht werden. Die Signale der Methylgruppen liegen im Bereich $\delta = 21.3 - 22.0$.

Tab. 2. Wellenzahlen des IR-Absorptionsbereiches 1850–1590 cm⁻¹ der Pyrroldione **2a–c** und **4a, b** sowie der Furandione **1** und **3** in KBr

2a	1770(s)	1735(s)	1715(s)	1645(s)	1600(m)
2b	1750(s)		1710(s)	1645(s)	1595(m)
2c	1785(s)	1730(s)		1645(s)	1600(s)
4a	1785(s)	1730(s)		1645(m)	1605(m)
4b	1785(s)	1725(s)			1600(m)
1	1825(s)	1720(s)		1650(s)	1595(m)
3a	1820(s)	1730(s)		1610(s)	1590(s)

Die Verbindungen **2c** und **3a** reagieren mit Diisopropylcarbodiimid bei 20 °C zu den stabilen [4+2]-Cycloaddukten **5** bzw. **6** in Ausbeuten von 70–75 % (Schema 2). Die Strukturen folgen aus den IR- und ¹³C-NMR-Daten (Tab. 3) und aus Röntgenstrukturanalysen^[17] von **5** und **6** (Abb. 1). Die IR-Spektren liefern Hinweise auf das Vorliegen eines Furandions (1810, 1710 cm⁻¹)^[6,11] bzw. eines Pyrroldions (**5**)

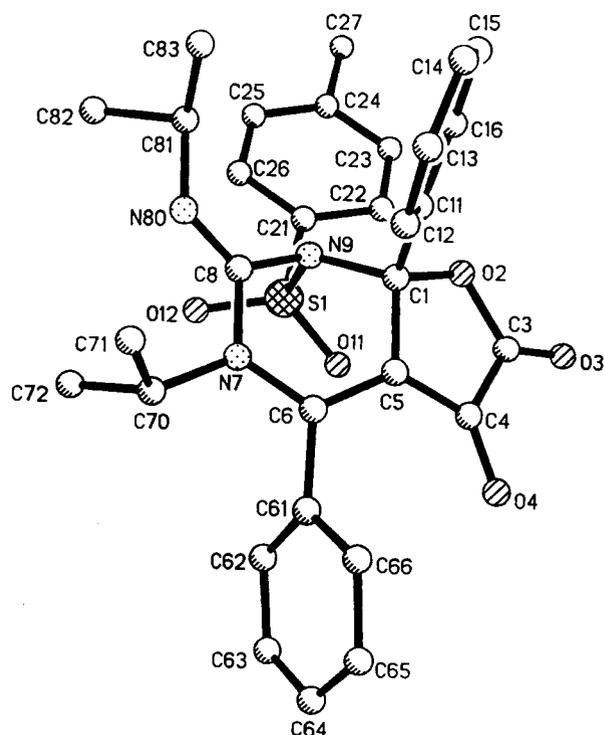


Abb. 1. Stereographische Projektion des Moleküls **6** mit der Benennung der Atome

Tab. 3. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) in den ¹³C-NMR-Spektren des Furo[2,3-*d*]pyrimidins **6** und des Pyrrolo[3,2-*e*][1,3]oxazins **5** in CDCl₃ (Gerüst-C-Atome und quartäre Aryl-C)

Verb.	C-2	C-4	C-4a	C-5	C-6	C-7a	quart. Aryl-C
5 ^[a]	156.8 (m)	145.4 (m)	110.6 (s)	171.9 (s)	160.3 (s)	90.7 (t, 3.0Hz)	139.3, 137.0, 135.1
6 ^[b]	158.6	145.3	106.7	171.2	161.9	91.9	137.9, 137.0, 132.8

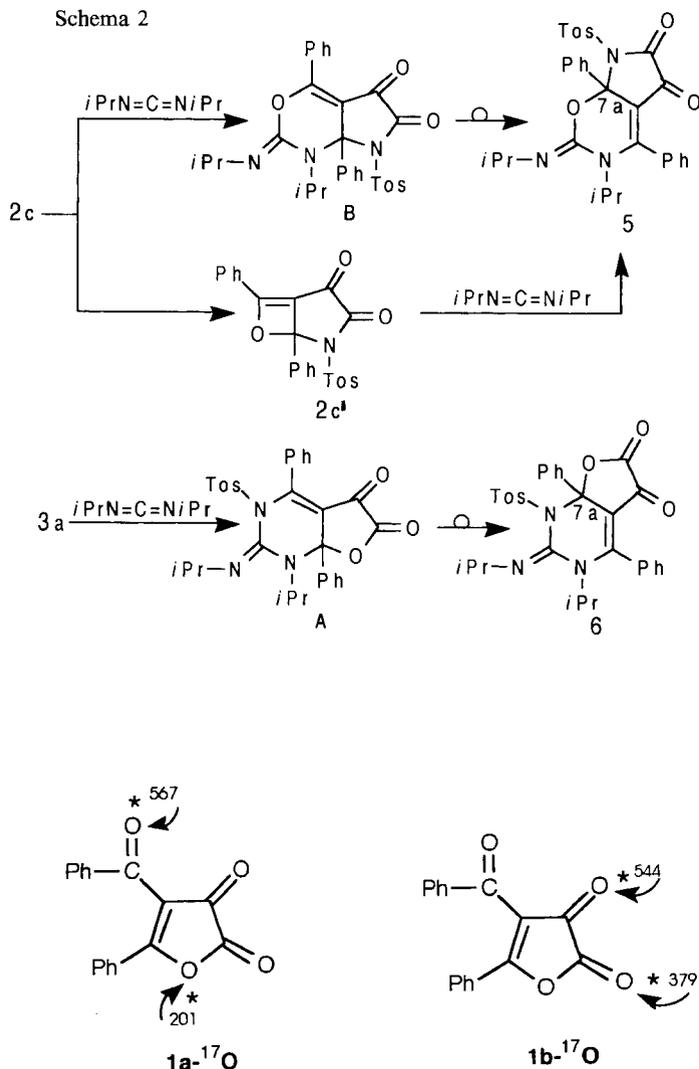
^[a] Signale der Methylgruppen bei $\delta = 20.3, 21.3, 22.0, 23.8$ und 24.7 ; Signale der CH-Gruppen bei 47.8 und 55.0 . — ^[b] Signale der Methylgruppen bei $\delta = 19.3, 21.2, 22.0, 22.8$ und 24.3 ; Signale der CH-Gruppen bei 51.3 und 54.8 .

(1760, 1705 cm⁻¹, vgl. Tab. 2). In den ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 3) erscheinen die Signale der sp³-hybridisierten Ringatome C-7a bei $\delta = 91.9$ bzw. 90.7 , in Übereinstimmung mit Literaturdaten^[6,18]. Diese Verschiebungen sprechen für das Vorliegen von N–C–O-Gruppierungen. Ein N–C–N-Strukturelement sollte bei deutlich höherem Feld absorbieren (δ ca. 75)^[6,18a,19].

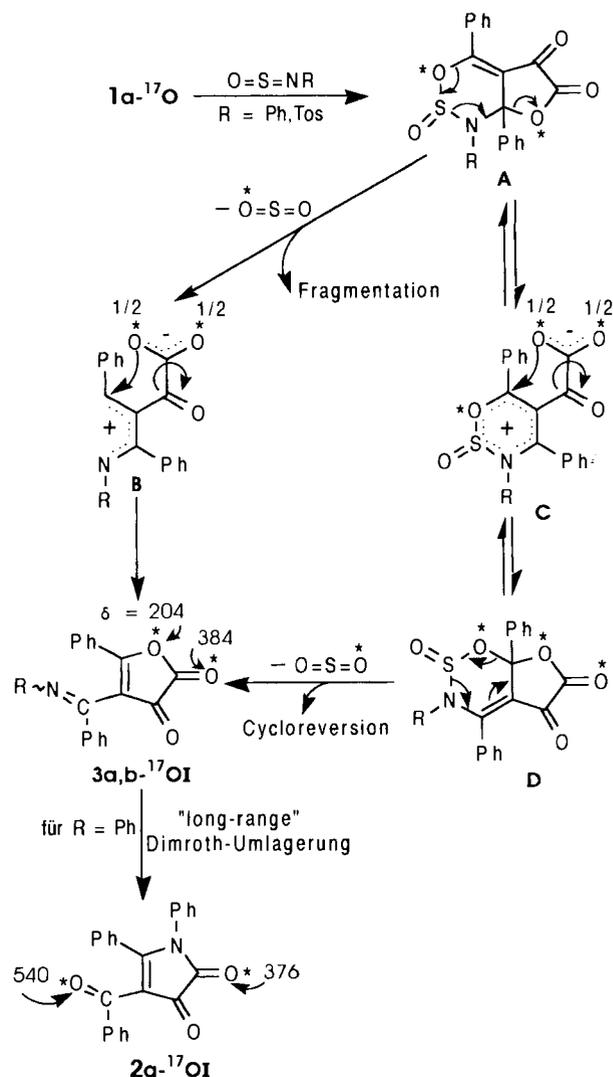
B) Mechanistische Aspekte

Die Frage, ob die Produkte **2** und **3** durch Furandion-Furandion-Umlagerungen^[2,5–7,11] entstehen, wurde mittels ¹⁷O-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurden die unterschiedlich markierten Edukte **1a**-¹⁷O und **1b**-¹⁷O aus [¹⁷O]Dibenzoylmethan und Oxalylchlorid (\rightarrow **1a**-¹⁷O) bzw. Dibenzoylmethan und [¹⁷O]Oxalylchlorid (\rightarrow **1b**-¹⁷O) synthetisiert^[2].

Schema 2



Schema 3



Dabei wurde nach Saalfrank et al.^[15,16] MgCl₂ als Katalysator zugesetzt. Verbindung 1a-¹⁷O trägt die Markierungen am Ring- (¹⁷O-NMR: δ = 201) und am Benzoyl-Sauerstoffatom (δ = 567). Beide Verschiebungswerte liegen im Bereich der Aryl-Carbonyl^[20]- bzw. Lacton-Ring-Sauerstoffatome^[21]. Im Gegensatz dazu sind in 1b-¹⁷O die beiden exocyclischen Carbonylgruppen (Lacton-Sauerstoff bei δ = 379, C-3-Carbonyl-Sauerstoff bei δ = 544) markiert. Die Lage der ¹⁷O-Signale stimmt gut mit Literaturdaten^[22] überein. (Im folgenden werden Verbindungen, die aus Reaktionen von 1a-¹⁷O erhalten wurden, zur besseren Unterscheidung mit dem Suffix I, solche von 1b-¹⁷O mit dem Suffix II versehen.)

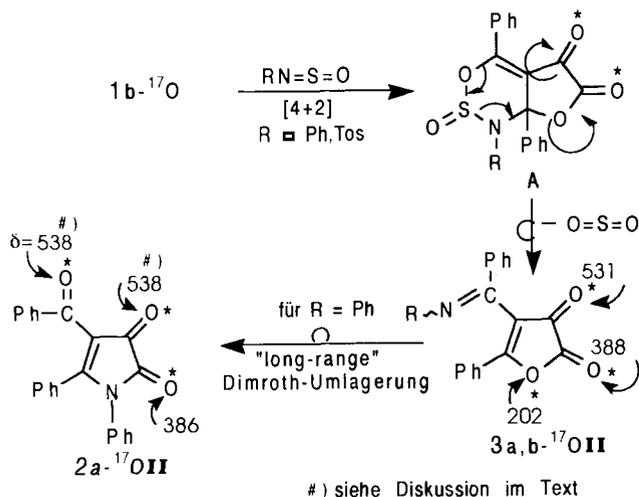
Die durch Umsetzung von 1a,b-¹⁷O mit R-N=S=O (R = Ph, Tos) gebildeten Verbindungen 2a-¹⁷O bzw. 3a-¹⁷O zeigen die in den Schemata 3 bzw. 4 angegebenen Markierungen.

Danach sollten die Primärschritte der Reaktionen von R-N=S=O mit 1a,b-¹⁷O die [4+2]-Cycloadditionen^[14,24–26] zu A sein, gefolgt von Furandion-Furandion-Umlagerungen^[2] zu 3a,b-¹⁷O. Letztere könnten über Zwischenprodukte B bzw. C und D verlaufen, wobei geringe Rotationsbarrieren um Einfachbindungen zur Gleichverteilung

der ¹⁷O-Markierungen führen. Aus Verbindung 3b-¹⁷O entsteht durch „long-range“-Dimroth-Umlagerung das Endprodukt 2a-¹⁷O. Experimentelle Beweise für derartige Umlagerungen liegen vor^[6]. Die gesamte Reaktionssequenz kann entweder als Fragmentierungsprozeß (A → B → 3a-¹⁷O) oder als Cycloreversion (A → C → D → 3a-¹⁷O) betrachtet werden, je nach Zeitpunkt der SO₂-Eliminierung. In beiden Fällen werden die Lacton-Sauerstoffatome in den ringoffenen Zwischenverbindungen äquivalent, unabhängig davon, ob man einen ionischen oder radikalischen Verlauf diskutiert. Für 3a-¹⁷OI zeigt das ¹⁷O-NMR-Spektrum zwei Signale: δ = 204 (Ringsauerstoff), 384 (Carbonylsauerstoff der Lactongruppierung). Eine Markierung ging mit der Eliminierung von SO₂ verloren. Für 3a-¹⁷OII beobachtet man die erwarteten drei Markierungen: δ = 202 (Ringsauerstoff), 388 (Carbonylsauerstoff der Lactongruppierung), 531 (C-3-Carbonylsauerstoff). Die Reaktion von 1a-¹⁷O mit Ph-N=S=O führt zu zwei Markierungen in 2a-¹⁷OI: δ = 376 (Lactamsauerstoff), 540 (Benzoylsauerstoff). Bei 2a-¹⁷OII (Schema 4) findet man lediglich zwei der drei erwarteten Signale: δ = 386 (Lactamsauerstoff), 538 (Carbonylsauer-

stoffatome, zwei Signale fallen offensichtlich zusammen). Dies wird verständlich, wenn man die Linienbreite ($\nu_{1/2} = 1318 \text{ Hz}$) des Signals bei $\delta = 538$ berücksichtigt. Nahezu identische chemische Verschiebungen für die beiden C=O-Signale werden durch Vergleich mit den Signalen der Strukturanalogen **2a-¹⁷O I** ($\delta = 540$ für den Benzoyl-Sauerstoff) und **1b-¹⁷O** ($\delta = 544$ für C-3=O) nahegelegt.

Schema 4

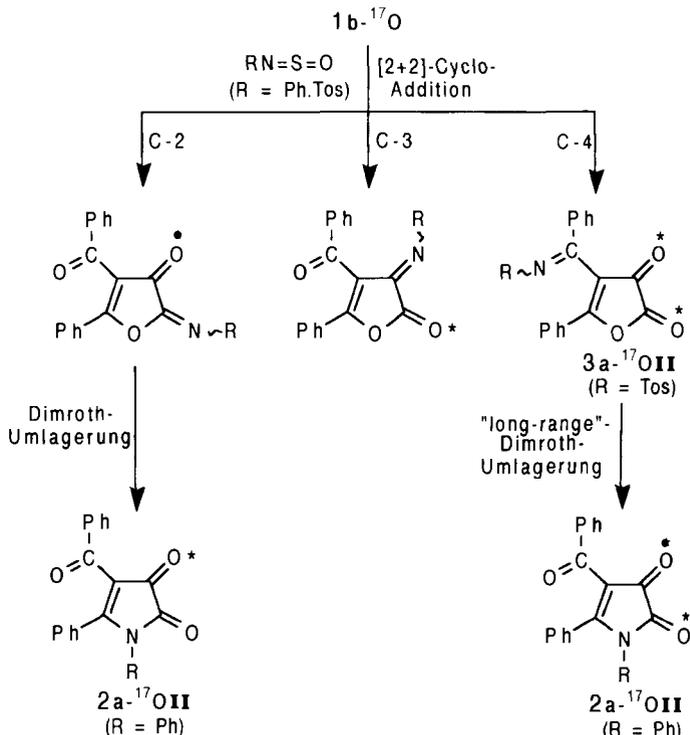
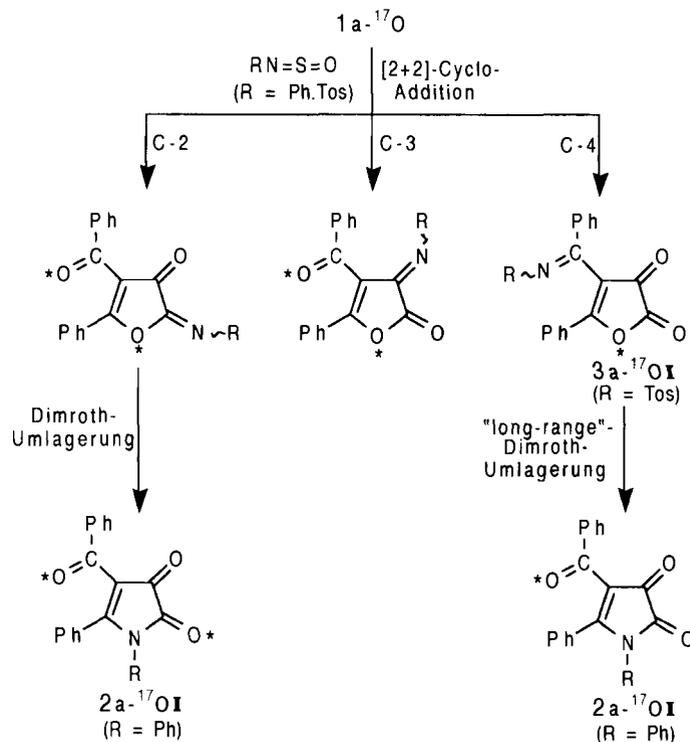


Alternativ zu den Furandion-Furandion-Umlagerungen wären [2 + 2]-Cycloadditionen des Heterocumulens an die drei C=O-Funktionen in **1a, b-¹⁷O** denkbar (Schema 5). Beispiele hierfür sind bekannt^[23] oder sind in den Umsetzungen **3** → **4** sowie **2c** → **4a** verwirklicht. Cycloadditionen an C(3)=O würden jedoch zu Produkten führen, die nicht isoliert wurden. Desgleichen kann die Addition von Tos-N=S=O an C(2)=O nicht zum gefundenen 4-(Iminobenzyl)furandion **3a** führen. Eine [2 + 2]-Cycloaddition von Ph-N=S=O an C(2)=O in **1a-¹⁷O** würde zwar nach anschließender Dimroth-Umlagerung zu **2a-¹⁷O I** führen, mit **1b-¹⁷O** sollte die gleichartige Reaktion jedoch zum einfach markierten anstatt zum beobachteten zweifach markierten **2a-¹⁷O II** führen. [2 + 2]-Cycloaddition von Tos-N=S=O an die Benzoyl-Doppelbindung in **1a-¹⁷O** würde lediglich einfach markiertes **3a-¹⁷O I** oder mit **1b-¹⁷O** ein zweifach markiertes **3a-¹⁷O II** liefern, entgegen den experimentellen Befunden. Mit Ph-N=S=O würde aus **1b-¹⁷O** zwar ein zweifach indiziertes **2a-¹⁷O II** resultieren, im Fall von **1a-¹⁷O** jedoch ein lediglich eine Markierung tragendes **2a-¹⁷O I**.

Es kann somit festgehalten werden, daß ausschließlich der Reaktionsverlauf der Schemata 3 und 4 mit den Ergebnissen der ¹⁷O-Markierungsexperimente im Einklang steht.

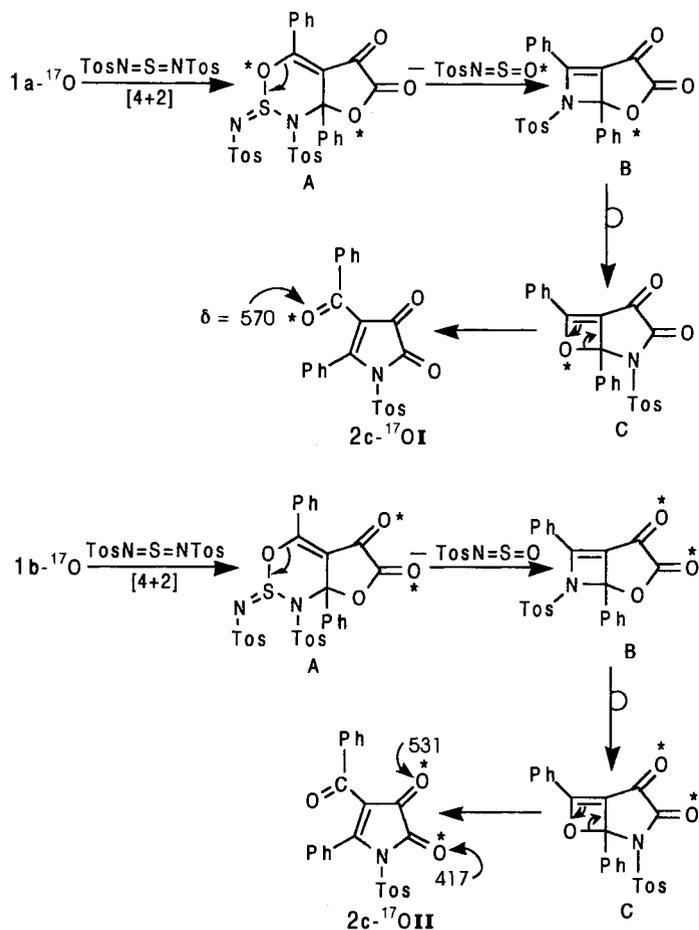
Ein mit den Markierungsexperimenten übereinstimmender Mechanismus der Reaktion von **1a, b-¹⁷O** mit Tos-N=S=N-Tos zu **2c** ist in Schema 6 gezeigt. Den [4 + 2]-Cycloadditionen zu **A** folgen Eliminierungen von Tos-N=S=O zu **B**, Umlagerungen in **C** und electrocyclische Ringöffnungen zu den Endprodukten **2c-¹⁷O**. Diese Reaktionssequenz wird auch durch semiempirische AMI-Rechnungen^[27,28] nahegelegt. Die treibende Kraft für die Bil-

Schema 5



dung von **2c** könnte in der größeren thermodynamischen Stabilität einer Lactam- gegenüber einer Lacton-Funktion gesehen werden. Umsetzung von Tos-N=S=N-Tos mit **1a-¹⁷O** führt zu einer Markierung ($\delta = 570$, Benzoylsauerstoff), und mit **1b-¹⁷O** zu zwei markierten Sauerstoffatomen ($\delta = 417$, Lactam-Sauerstoff; 531, C(3)=O)^[29].

Schema 6



Auch hier könnte man [2+2]-Cycloadditionen von Tos-N=S=N-Tos an die drei C=O-Funktionen in **1a**, **1b-¹⁷O** diskutieren. Cycloadditionen an C(3)=O mit nachfolgender Cycloreversion unter Eliminierung von Tos-N=S=O würde zu einem – nicht gefundenen – 3-Tosylimino-Derivat führen. Dieselbe Reaktionssequenz an C(2)=O ergäbe **2c** mit falscher ¹⁷O-Markierung: aus **1a-¹⁷O** sollte ein Produkt mit *zwei* markierten Positionen entstehen, aus **1b-¹⁷O** eines mit einer Markierung (vergleiche Schema 5). Eine [2+2]-Cycloaddition an die Benzoylgruppe könnte zwar zu **2c-¹⁷OI** bzw. **2c-¹⁷OII** führen. Trotzdem kann dieser Mechanismus wohl ausgeschlossen werden, da eine „long-range“ Dimroth-Umlagerung wegen zu geringer Nucleophilie des Tosyl-N-Atoms unwahrscheinlich ist und auch unter Pyridin-Katalyse experimentell nicht erreicht werden konnte (siehe „Präparative Aspekte“). Schließlich kann auch ein Reaktionsablauf, bei dem einer [4 + 2]-Cycloaddition eine Furandion-Umlagerung folgen würde (Schemata 3 und 4), aus zwei Gründen ausgeschlossen werden: 1) Die Umsetzung von **1a-¹⁷O** mit Tos-N=S=N-Tos würde *zwei*, **1b-¹⁷O** *drei* markierte Sauerstoffatome liefern; 2) Eine „long-range“-Dimroth-Umlagerung des entstehenden (Tosylimino)furandions zum Pyrroldion ist – wie bereits erwähnt – unwahrscheinlich, da experimentell nicht verifizierbar.

Die Reaktion **3a** zu **6** (Schema 2) über ein Primäraddukt **A** kann als weiteres Beispiel einer Furandion-Furandion-

Umlagerung angesehen werden. Weniger klar ist die Bildung des Pyrrolooxazins **5** aus **2c**: Vom [4+2]-Addukt **B** ausgehend müßte eine bislang nicht bekannte Pyrroldion-Pyrroldion-Umlagerung eintreten, vorausgesetzt **B** wird tatsächlich intermediär gebildet, und der Umlagerungsschritt wird nicht bereits durch den Primärangriff des Carbodiimids an **2c** ausgelöst. Als Alternative hierzu wäre auch ein Reaktionsverlauf über ein Oxet **2c'** denkbar. Angriff des Carbodiimids könnte zur Öffnung des Oxet-Ringes unter Bildung von **5** führen. Allerdings haben die semiempirischen AMI-Rechnungen eine recht hohe Energiebarriere für den elektrocyclischen Ringschluß **2c** → **2c'** ergeben (ca. 65 kcal/mol für die unsubstituierten Modellverbindungen)^[28]. Auch diese Reaktionssequenzen mittels ¹⁷O-Markierungsexperimenten zu untersuchen, hat sich auf Grund der in den Edukten **2c** und **3a** vorgegebenen Markierungsverteilungen als leider nicht zielführend erwiesen.

Experimenteller Teil

C,H,N-Analysen: Carlo Erba Elemental Analyzer Modell 1106. – Schmelzpunkte: Gallenkamp-Schmelzpunktsapparatur Modell MFB-595 (unkorrigiert). – IR: Perkin Elmer Modell 298. – ¹H-NMR: Varian EM 360 (60 MHz) oder Varian XL-200 (200 MHz), TMS als interner Standard. – ¹³C-NMR: Varian XL-200 (TMS als interner Standard). – MS: Varian-MAT 111 (80 eV). – Die ¹⁷O-NMR-Spektren wurden bei 22 °C mit einem Gerät Bruker AM 360 aufgenommen, das mit einem 10-mm-Breitband-Probenkopf ausgerüstet war, mit der Resonanzfrequenz für ¹⁷O bei 48,78 MHz. Die Meßparameter waren: 20–40 kHz spektraler Bereich, 4,6 oder 8 k Datenpunkte, 100 ms „preacquisition delay“, und 100–200 ms „acquisition time“. Die Aufnahme der Spektren erfolgte ohne Protonen-Entkopplung sowie unter Probenrotation. Das Signal/Rausch-Verhältnis wurde verbessert durch Multiplikation des FID mit einer Exponentialfunktion [$\exp(-t/0.06)$] vor der Fourier-Transformation. Die Datenpunkt-Auflösung konnte mittels „zero-filling“ auf 8 und 16 K erhöht werden. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte relativ zum externen Standard Wasser (22 °C). Der Fehler der chemischen Verschiebung δ beträgt ± 3 , weil die Signale aufgrund von Assoziations- und/oder Diffusions-Phänomenen entsprechend ver-

Tab. 4. Chemische Verschiebungen und Linienbreiten der ¹⁷O-anereicherten Substanzproben (in CDCl₃)

Verbindung	δ -Werte	$\nu_{1/2}$ [Hz]
1a-¹⁷O	201 567	390 634
1b-¹⁷O	379 544	610 781
2a-¹⁷OI	376 540	1171 1708
2a-¹⁷OII	386 538 (2 Signale)	1171 1318
2c-¹⁷OI	570	2496
2c-¹⁷OII	417 531	976 976
3a-¹⁷OI	204 384	1122 1464
3a-¹⁷OII	202 388 531	1074 1025 1464

breitert sind; durch Verdünnen (0.02–0.2 M Lösung) wurde versucht, das Problem der Linienbreite zu lösen. Die Linienbreite der Signale ist in Tab. 4 aufgelistet, generell wurden, substanzabhängig, 10^2 – 10^5 Scans akkumuliert.

4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1H-pyrrol-2,3-dion (2a)^{15,91}: 0.28 g (1.0 mmol) **1** und 0.60 g (4.3 mmol) *N*-Sulfinylanilin werden unter Feuchtigkeitsausschluß 4 h bei 60°C belassen. Nach Anreiben mit trockenem Ether und längerem Stehenlassen im Kühlschrank fallen aus der Lösung 245 mg (68%) orangefarbene Kristalle von **2a** vom Schmp. 181°C^{15,91} (Xylol) an.

4-Benzoyl-1-tert-butyl-5-phenyl-1H-pyrrol-2,3-dion (2b). — a) 0.28 g (1.0 mmol) **1** und 2.0 g (17 mmol) *tert*-Butyl-*N*-sulfinylamin werden unter Feuchtigkeitsausschluß 24 h bei 65°C belassen. Nach Anreiben mit trockenem Ether erhält man 110 mg (34%) orangefarbene Kristalle von **2b** vom Schmp. 190°C (Benzol). — b) 0.28 g (1.0 mmol) **1** und 0.5 g (3.0 mmol) Di-*tert*-butylschwefeldiimid läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß 24 h bei 90°C reagieren. Durch Anreiben mit trockenem Ether resultieren 100 mg (30%) **2b** wie unter a) beschrieben. — C₂₁H₁₉NO₃ (333.4); ber. C 75.66, H 5.74, N 4.20; gef. C 75.86, H 5.71, N 4.20.

4- α [(4-Methylphenylsulfonyl)imino]benzyl-5-phenylfuran-2,3-dion (3a): 2.0 g (7.2 mmol) **1** werden mit 3.0 g (14 mmol) *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid bei 60°C 48 h zur Reaktion gebracht. Den nach Anreiben mit trockenem Ether gebildeten gelben Niederschlag saugt man nach einigen h bei 20°C ab. Umkristallisieren aus Benzol liefert 2.15 g (70%) gelbe Kristalle vom Schmp. 140°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.36 (s, 3H, CH₃), 7.11–7.94 (m, 14H, Ar). — C₂₄H₁₇NO₅S (431.5); ber. C 66.81, H 3.97, N 3.25; gef. C 67.16, H 4.10, N 3.22.

4-Benzoyl-1-(4-methylphenylsulfonyl)-5-phenyl-1H-pyrrol-2,3-dion (2c): Zu einer Lösung von 0.43 g (2.0 mmol) *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid in 1 ml trockenem Benzol gibt man 1 Tropfen Pyridin. Nach ca. 1 h fügt man zu dem ausgefallenen Ditosylschwefeldiimid die Lösung von 0.54 g (2.0 mmol) **1** in 6.7 ml trockenem Benzol und rührt die dabei entstandene Suspension 24 h unter Feuchtigkeitsausschluß. Danach wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Es resultieren 0.51 g (59%) **2c** vom Schmp. 215°C (Zers.). — MS, *m/z* (%): 431 (23) [M⁺], 276 (100) [M⁺ – Tos]. — C₂₄H₁₇NO₅S (431.5); ber. C 66.81, H 3.97, N 3.25; gef. C 67.01, H 4.00, N 3.23.

1-(4-Methylphenylsulfonyl)-4- α [(4-methylphenylsulfonyl)imino]benzyl-5-phenyl-1H-pyrrol-2,3-dion (4a). — a) Die Darstellung erfolgt analog **2c**, jedoch unter Verwendung von 0.86 g (2.0 mmol) **3a** anstelle von **1**. Es wird 2 d gerührt, dann die entstandene Lösung im Rotationsverdampfer eingengt. Es wird mit Ether angerieben und das Rohprodukt aus Benzol/Petrolether oder wenig Toluol umkristallisiert. Ausb. 0.42 g **4a** (72%, bezogen auf Schwefeldiimid) vom Schmp. 190°C (Zers.). — b) Ein Gemisch aus 0.35 g (0.8 mmol) **2c** und 0.50 g (2.3 mmol) *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid wird 16 h bei 100°C belassen. Nach Anreiben mit trockenem Ether kristallisiert das Rohprodukt aus wenig Toluol, Ausb. 0.34 g (58%), Schmp. 190°C (Zers.). — C₃₁H₂₄N₂O₆S₂ (581.7); ber. C 64.01, H 3.64, N 4.82; gef. C 64.19, H 4.16, N 4.52.

1-(4-Methylphenylsulfonyl)-5-phenyl-4- α -(phenylimino)benzyl-1H-pyrrol-2,3-dion (4b): Die Darstellung ist anfangs gleich wie bei **2c**, jedoch unter Verwendung von 0.71 g (2.0 mmol) **3b** anstelle von **1**. Nach 24stdg. Rühren wird die entstandene Lösung jedoch im Rotationsverdampfer eingengt, der Rückstand mit Ether angerieben und das Rohprodukt aus CCl₄ umkristallisiert. Ausb. 0.49 g **4b** (97%, bezogen auf Schwefeldiimid), Schmp. 182°C (Zers.). — MS, *m/z* (%): 506 (7) [M⁺], 474 (8), 435 (13), 351 (30) [M⁺ – Tos],

323 (100) [351 – CO]. — C₃₀H₂₂N₂O₄S (506.6); ber. C 71.13, H 4.38, N 5.53; gef. C 71.22, H 4.38, N 5.47.

2,3,7,7a-Tetrahydro-3-isopropyl-2-(isopropylimino)-7-(4-methylphenylsulfonyl)-4,7a-diphenylpyrrolo[3,2-*e*][1,3]oxazin-5,6-dion (5): 0.52 g (1.2 mmol) **2c** reagieren mit 1.0 g (8 mmol) Diisopropylcarbodiimid 2 h unter gelegentlichem Umschütteln. Der hierbei gebildete Kristallbrei wird nach Zusatz von trockenem Ether abgesaugt und aus wenig Toluol oder besser CCl₄ umkristallisiert (längeres Stehenlassen in Toluol führt zur Zersetzung des Produktes). Man erhält 0.46 g (70%) gelbe Kristalle vom Schmp. 145°C (Zers.), die in beiden Fällen Lösungsmittel enthalten (s.u.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.84 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.27 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.38 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.50 (d, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 2.32 (s, CH₃), 3.55 (m, CH), 4.58 (m, CH), 6.98–7.68 (m, 14H, Ar). — MS, *m/z* (%): 472 (6) [M⁺ – C₃H₇NCO], 318 (31) [472 – Tos], 290 (27) [318 – CO], 247 (100). — C₃₁H₃₁N₃O₅S · CCl₄ (557.7 + 153.8); ber. C 54.02, H 4.39, N 5.91; gef. C 54.13, H 4.51, N 5.75.

1,2,3,7a-Tetrahydro-3-isopropyl-2-(isopropylimino)-1-(4-methylphenylsulfonyl)-4,7a-diphenylfuro[2,3-*d*]pyrimidin-5,6-dion (6): 0.26 g (0.6 mmol) **3a** werden mit 0.50 g (4.0 mmol) Diisopropylcarbodiimid 1 h unter gelegentlichem Umschütteln zur Reaktion gebracht. Man saugt den hierbei gebildeten Kristallbrei nach Zusatz von trockenem Ether ab und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 0.25 g (75%) gelbe Kristalle vom Schmp. 150–152°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.33 (d, *J* = 6.0 Hz, CH₃), 1.25 (d, *J* = 6.0 Hz, CH₃), 1.33 (d, *J* = 6.0 Hz, CH₃), 1.49 (d, *J* = 6.0 Hz), 2.52 (s, CH₃), 4.03 (breit, 2 CH), 7.28–8.11 (m, 14H, Ar). — C₃₁H₃₁N₃O₅S (557.7); ber. C 66.77, H 5.60, N 7.54; gef. C 66.58, H 5.57, N 7.49.

Darstellung der markierten Substanzproben: [¹⁷O]Dibenzoylmethan und [¹⁷O]Oxalylchlorid werden analog einer Literaturvorschrift^[2] dargestellt.

4-Benzoyl-2,3-dihydro-5-phenylfuran-2,3-dion (1a, b-¹⁷O)^[2]. — a) Unter Stickstoff versetzt man 480 mg [¹⁷O]Dibenzoylmethan, gelöst in 7.2 ml trockenem Ether, mit 260 mg Oxalylchlorid und einer Spatelspitze MgCl₂. Der Reaktionsansatz wird 2 h gerührt, wobei schon nach wenigen min **1a-¹⁷O** auszukristallisieren beginnt. Anschließend pipettiert man die flüssige Phase über den gelben Kristallen ab. Diese werden durch sorgfältiges Waschen mit trockenem Ether vom anhaftenden Oxalylchlorid befreit und durch Lyophilisieren (10^{−4} Torr/20°C) getrocknet. Es resultieren 550 mg (92%) **1a-¹⁷O**. — b) Das durch fraktionierte Destillation erhaltene [¹⁷O]Oxalylchlorid (420 mg)^[2] wird unter Stickstoff mit einer Lösung von 760 mg trockenem Dibenzoylmethan in 11.4 ml Ether und einer Spatelspitze MgCl₂ versetzt. Auch hier ist die Reaktion bereits nach 2 h zu Ende, und die gelben Kristalle werden, wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält 850 mg **1b-¹⁷O** (92%, bezogen auf das eingesetzte [¹⁷O]Oxalylchlorid). Die Verwendung von MgCl₂ als Katalysator nach Saalfrank^[15,16] erbrachte eine deutliche Ausbeutesteigerung (75% → 92%) bzw. Reaktionszeitverkürzung (24 h → 2 h).

[¹⁷O]-4-Benzoyl-1,5-diphenyl-1H-pyrrol-2,3-dion (2a-¹⁷OI und 2a-¹⁷OII)^{15,91}: 150 mg (0.54 mmol) **1a-¹⁷O** bzw. **1b-¹⁷O** und 244 mg (1.74 mmol) *N*-Sulfinylanilin (sollte über eine 30-cm-Kolonnen fraktioniert werden, um das etwas tiefer siedende Anilin abzutrennen, vgl. Fußnote^[10]) werden unter Feuchtigkeitsausschluß 4 h bei 60°C belassen. Nach Anreiben mit trockenem Ether und längerem Stehenlassen im Kühlschrank fallen aus der Lösung 110 mg (58%) orangefarbene Kristalle von **2a-¹⁷OI** bzw. **2a-¹⁷OII** vom Schmp. 181°C^{15,91} an.

[¹⁷O]-4- α [(4-Methylphenylsulfonyl)imino]benzyl-5-phenylfuran-2,3-dion (3a-¹⁷OI und 3a-¹⁷OII): 150 mg (0.54 mmol) **1a-¹⁷O**

bzw. **1b**-¹⁷O werden mit 225 mg (1.05 mmol) *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid bei 60 °C 54 h zur Reaktion gebracht. Man reibt mit trockenem Ether an und saugt den gebildeten gelben Niederschlag nach einigen h bei 20 °C ab. Umkristallisieren aus Benzol liefert 130 mg (55%) gelbe Kristalle von **3a**-¹⁷OI bzw. **3a**-¹⁷OII vom Schmp. 140 °C (Zers.).

[¹⁷O]-4-Benzoyl-1-(4-methylphenylsulfonyl)-5-phenyl-1*H*-pyrrol-2,3-dion (**2c**-¹⁷OI und **2c**-¹⁷OII): Zu einer Lösung von 96 mg (0.44 mmol) *N*-Sulfinyl-*p*-toluolsulfonamid in 0.22 ml trockenem Benzol gibt man 1 Tropfen Pyridin. Nach ca. 1 h fügt man zu dem ausgefallenen Ditosylschwefeldiimid die Lösung von 120 mg (0.44 mmol) **1a**-¹⁷O bzw. **1b**-¹⁷O in 1.5 ml trockenem Benzol und rührt die dabei entstandene Suspension 18 h bei 20 °C unter Feuchtigkeitsausschluß. Danach wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und aus trockenem Toluol umkristallisiert. Es resultieren 110 mg (59%) gelbe Kristalle von **2c**-¹⁷OI bzw. **2c**-¹⁷OII, Schmp. 215 °C (Zers.).

Kristallstrukturdaten von 6^[30]: Summenformel C₃₁H₃₁N₃O₅S. Molmasse 557.67. Kristallgröße [mm] 0.45 × 0.5 × 0.2. Gitterkonstanten (Standardabweichungen): *a* = 1379.7(3), *b* = 2011.2(4), *c* = 1036.0(3) pm, β = 94.18(1)°. *d*(ber.) = 1.292 g · cm⁻³. Linearer Absorptionskoeffizient = 0.15 mm⁻¹. Kristallsystem monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *Z* = 4. Huber-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Mo-K_α; Anzahl gemessener Intensitäten zwischen Θ = 1.75 und 27.5° 3597 (Θ/Θ-Verfahren). Anzahl unabhängiger Reflexe 3320. Anzahl beobachteter Reflexe mit *F* > 3σ(*F*) 3067; *R*, *R*_w = 0.060, 0.046. Anzahl verfeinerter Parameter 362. Differenz-Fouriersynthese: Größte Restdichte = 0.60 eÅ⁻³, größter Restfehler = 0.32 eÅ⁻³. Absorptionskorrektur: empirisch; Extinktionskorrektur: keine. Abb. 1 gibt das Molekül wieder.

[1] 34. Mitteilung: W. M. Fabian, G. Kollenz, Y. Akcamur, T. R. Kök, M. Terzan, M. Akkurt, W. Hiller, *Monatsh. Chem.* **1992**, *123*, 265.

[2] 10. Mitteilung, G. Kollenz, H. Sterk, G. Hutter, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 235.

[3] Die Ergebnisse sind den Diplomarbeiten C. O. Kappe, Univ. Graz, **1989**, sowie W. Heilmayer, Univ. Graz, **1992**, entnommen.

[4] E. Ziegler, M. Eder, C. Belegriatis, E. Prewedourakis, *Monatsh. Chem.* **1967**, *98*, 2249.

[5] G. Kollenz, G. Penn, G. Dolenz, Y. Akcamur, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1299.

[6] G. Kollenz, G. Penn, W. Ott, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1310.

[7] G. Kollenz, G. Penn, W. Ott, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Heterocycles* **1987**, *26*, 624.

[8] Stabile Primärraddukte sind jedoch durch [4+2]-Addition von Carbodiimiden an das Oxa-1,3-dien System in den strukturalogenen Pyrrol-2,3-dionen vom Typ **2** erhältlich (vgl. Lit. [6]).

[9] G. Kollenz, H. Igel, E. Ziegler, *Monatsh. Chem.* **1972**, *103*, 450.

[10] Bei der Umsetzung von Ph-N=S=O muß besonders darauf geachtet werden, daß das eingesetzte Thionylanilin nicht durch Anilin verunreinigt ist, da sonst die Gesamtreaktion durch den nucleophilen Angriff des Anilins am Furandion **1** in eine andere Richtung gedrängt wird [12].

[11] G. Kollenz, W. Ott, E. Ziegler, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, V. Formacek, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *115*, 1137.

[12] G. Penn, Dissertation, Univ. Graz, **1984**, S. 60.

[13] M. Wahren, *Z. Chem.* **1969**, *9*, 241.

[14] H. Natsugari, R. R. Whittle, S. M. Weinreb, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7867.

[15] R. W. Saalfrank, T. Lutz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1064; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1041.

[16] R. W. Saalfrank, T. Lutz, B. Hörner, J. Gündel, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2289.

[17] Die Röntgenstrukturbestimmung von **5** ist unvollständig, da ein schlecht geordnetes Kristallgitter vorliegt. Die Geometrie des Moleküls ist zwar richtig zu beschreiben, der *R*-Wert ist aber

sehr hoch (0.16), und die Molekülparameter zeichnen sich durch hohe Standardabweichungen aus. Daher ist von einer Hinterlegung in einer kristallographischen Datenbank abzusehen.

[18] [18a] A. R. Katritzky, V. J. Baker, F. M. S. Brito-Palma, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 2*, **1980**, 1746. — [18b] V. Jäger, V. Buß, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 101. — [18c] V. Jäger, V. Buß, W. Schwab, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 122.

[19] [19a] A. R. Katritzky, V. J. Baker, F. M. S. Brito-Palma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1980**, 1739. — [19b] Z. Burde, J. Bitter, L. Töke, L. Weber, G. Toth, F. Janke, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 2146.

[20] D. W. Boykin, A. L. Baumstark, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3613.

[21] D. W. Boykin, D. W. Sullins, E. J. Eisenbraun, *Heterocycles* **1989**, *29*, 301.

[22] S. Chandrasekaran, D. W. Wilson, D. W. Boykin, *Org. Magn. Reson.* **1984**, *22*, 757.

[23] [23a] G. Kresze, R. Albrecht, *Angew. Chemie* **1962**, *74*, 781. — [23b] N. S. Zefirov, T. M. Pozdnajakova, *Zh. Org. Khim.* **1971**, *7*, 951.

— [23c] J. Mirek, S. Rachwal, *Phosphorus Sulfur*, **1977**, 333. — [23d] R. Albrecht, G. Kresze, B. Mlakar, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 483.

— [23e] Y. V. Zeifman, E. G. Ter-Gabrielyan, D. P. Deltsova, N. P. Gambaryan, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1979**, 396. — [23f] R. Neidlein, A. D. Kraemer, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 1369. — [23g] G. Kresze, W. Wucherpfennig, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 149. — [23h] G. Kresze, D. Sommerfeld, R. Albrecht, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 601.

— [23i] T. Minami, F. Takimoto, T. Agawa, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3811.

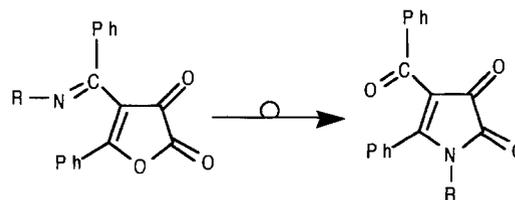
[24] S. I. Bell, M. Parvez, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 373.

[25] [25a] L. Capuano, G. Urhan, A. Willmes, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1012. — [25b] E. Fischer, G. Boldt, *Sulfur Lett.* **1985**, *11*. — [25c] T. Minami, Y. Yamauchi, Y. Oshiro, T. Agawa, S. Murai, N. Sonoda, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1977**, 904.

[26] K. K. Signal, B. Singh, K. S. Rehali, *Indian J. Chem. Sect. B.* **1988**, *27*, 843.

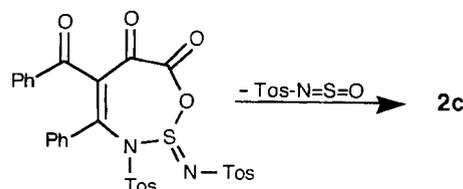
[27] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902; QCPE Programm Nr. 506.

[28] Vorläufige Ergebnisse dieser Rechnungen zeigen einen komplizierten Reaktionsverlauf über mehrere Übergangszustände und Intermediate (elektrocyclische Reaktionen, Valenzisomerisierungen) für die „Long-Range“-Dimroth-Umlagerung:



Die in Schema 6 vorgeschlagenen Strukturen (**B** bzw. **C**) sind als wahrscheinliche Zwischenstufen anzusehen (W. M. F. Fabian, G. Kollenz, Publikation in Vorbereitung).

[29] Eine alternative Reaktionsvariante über eine Siebenring-Zwischenstufe verlaufend würde zwar auch die gefundene Markierungsverteilung ergeben, allerdings gibt es unseres Wissens hierfür keinerlei Hinweise aus der S-Heterocyclen Literatur:



[30] Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57058, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.