

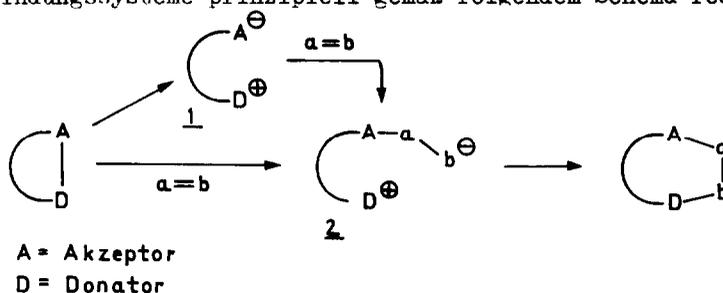
CYCLOADDITIONEN AN HETEROCYCLLEN UNTER RINGERWEITERUNG

R. Gompper und J. Stetter

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received in Germany 1 December 1972; received in UK for publication 14 December 1972)

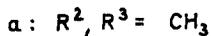
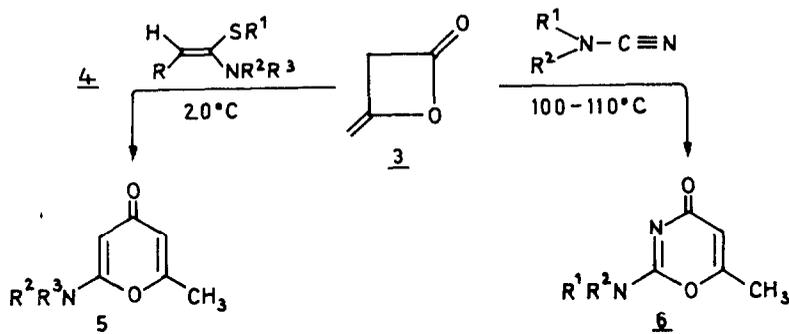
Cycloadditionen elektronenreicher an elektronenarme Mehrfachbindungssysteme verlaufen über 1,4-Dipole⁽¹⁾. Außer 4-Ringen können dabei auch 6-Ringe (1:2-Cycloaddukte entstehen. Obwohl sich die 1:1-Cycloaddukte in der Regel nicht in die 1:2-Cycloaddukte umwandeln lassen, müßten geeignete Ringsysteme mit Mehrfachbindungssysteme prinzipiell gemäß folgendem Schema reagieren können:



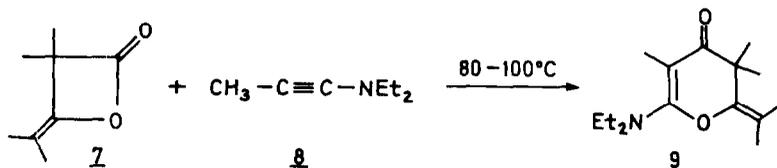
Die Ladungszentren der als Zwischenprodukte formulierten Dipole 1 und 2 sind nicht miteinander konjugiert. - Wir haben dieses noch wenig untersuchte Cycloadditionsprinzip im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über Cycloadditionen mit polaren Zwischenstufen⁽¹⁾ auf seine Anwendungsbreite geprüft⁽²⁾.

Diketen (3) vereinigt sich mit Keten-S.N-acetalen 4 (R = H) zu nicht faßbaren Cycloaddukten, aus denen durch Abspaltung von CH₃SH die γ -Pyrone 5 hervorgehen (5a: Schmp. 105-07°C; ν_{CO} 1665cm⁻¹; ¹H-NMR^{CDCl₃}: τ 7.8 (3H,d), τ = 7.01 (6H,s), τ 4.8 (1H,d) mit J = 2.2 Hz, 5b: Schmp. 146-47°C). Analog entstehen durch Erwärmen von 3 mit Cyanamiden die 1,3-Oxazinone 6 (6a: Schmp. 145-47°C, IR: 1670, 1650 cm⁻¹, ¹H-NMR^{CDCl₃}: τ 7.85 (3H,d) mit J = 1 Hz, τ = 6.88 (6H,s), τ 4.28 (1H,q) mit J = 1 Hz; 6b: Schmp. 83-85°C; 6c: Schmp. 164-165°C; 6c: Schmp. 149°C).

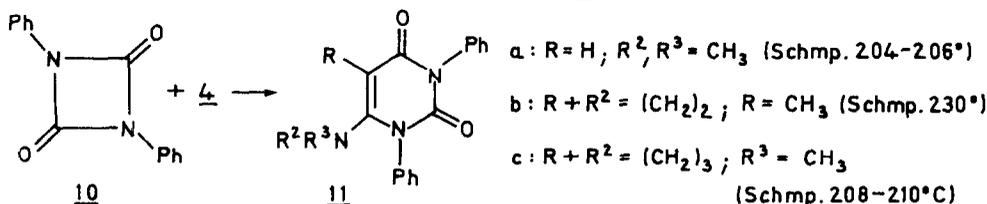
Das Dimere 7 des Dimethylketens reagiert mit Diäthylaminopropin (8) zum



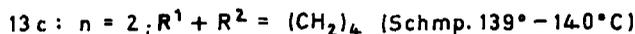
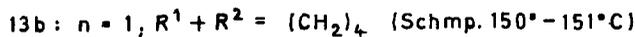
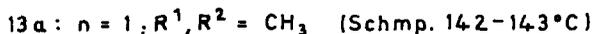
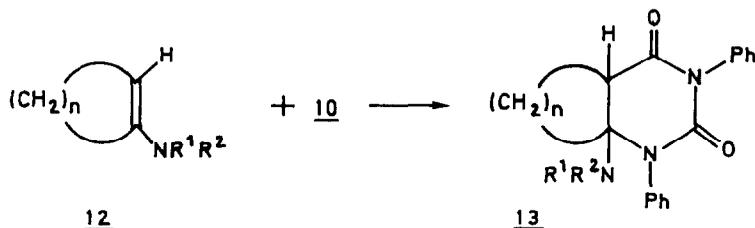
γ -Pyron 2 (Sdp._{0.1} 105-110°C, IR: 1650, 1600 cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}^{\text{CDCl}_3}$: τ 8.78 (6H, t), τ 8.62 (6H, s), τ 8.25 (3H, s), τ 8.2 (3H, s), τ 6.61 (4H, q)); vgl. dazu^(6c).



Diphenyluretdion (10) liefert bei Raumtemperatur mit 4 die Pyrimidindione 11, identisch mit den aus Phenylisocyanat und 4 erhaltenen Verbindungen⁽⁸⁾.

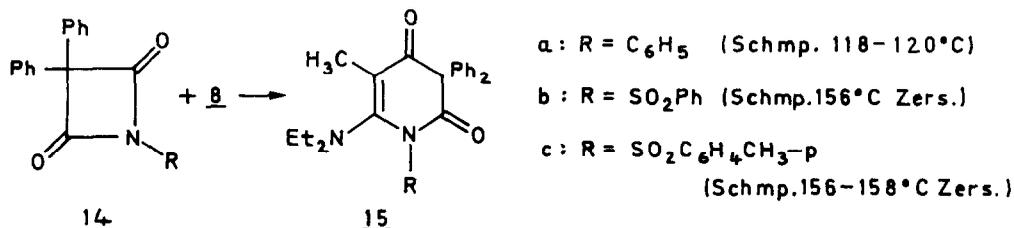


Aus 10 und Enaminen 12 entstehen Pyrimidine 13 (die R_2NH abspalten).

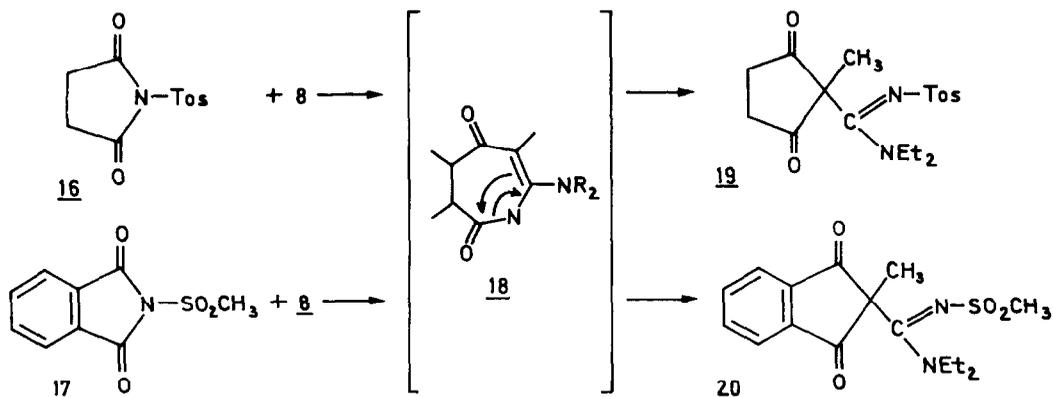


Mit 8 erhält man aus 10 das schon früher aus 8 und Phenylisocyanat gewonnene Addukt⁽⁹⁾. Andere Uretdione reagieren mit 8 zu Pyrimidinen vom Typ 11.

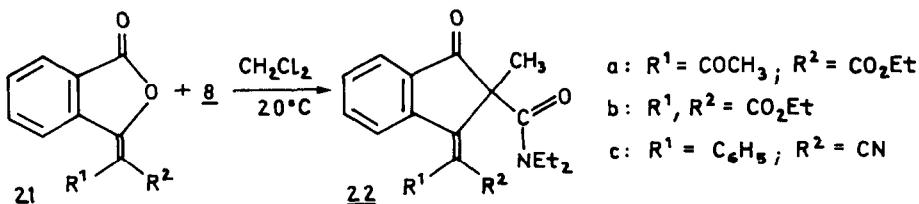
Malonimide 14 cycloaddieren 8 unter Bildung der Pyridindione 15:



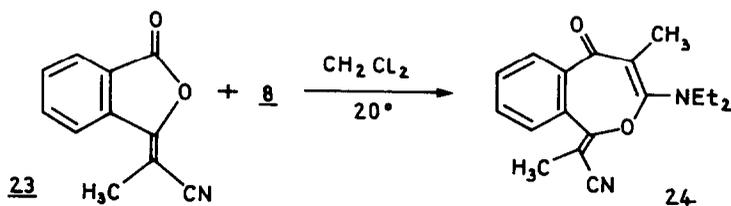
Analog wie cyclische Dicarbonsäureanhydride^(7b) setzen sich Dicarbonsäureimide 16 und 17 mit 8 zu Cyclopentandionen 19 (Schmp. 125°C) und Indandionen 20 (Schmp. 115°C) um. Nach demselben Schema gelangt man ausgehend von den



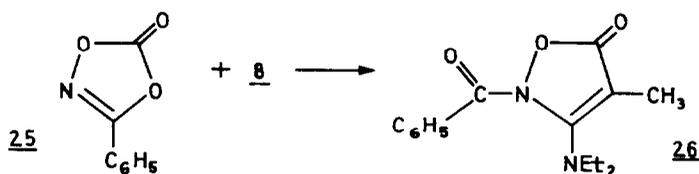
Phthaliden 21 mit 8 zu den Methylenindandionen 22 (22c: ν_{CN} 2240, ν_{CO} 1730, 1685 cm⁻¹, ¹H-NMR^{CDCl₃}: τ 8.42 (CH₂,s). 7-Ring-Zwischenprodukte analog 18



konnten dabei ebensowenig gefaßt werden wie im Falle der Umsetzungen von 16 und 17. Im Gegensatz dazu entsteht aus dem Phthalid 23 und 8 das Benzoxepin 24 (IR: 1655 cm⁻¹, ¹H-NMR^{CDCl₃}: τ 8.05 (3H,s), τ 7.9 (3H,s):



Eine Erweiterung des allgemeinen Reaktionsschemas stellt die zum Isoxazolone 26 (IR: 1740, 1710, 1605 cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}^{\text{CDCl}_3}$: τ 8.72 (6H,t), τ 8.1 (3H,s), τ = 6.58 (4H,q), τ 2.5 (3H,m), τ 2.1 (2H,m)) führende Einwirkung von 8 auf 5-Phenyl-1.3.4-dioxazolidon (25) dar (vgl. dazu auch l.c.^(7a)).



LITERATUR

- (1) R.Gompper, Angew.Chem. 81, 348 (1969).
- (2) Bekannt waren z.B. Umsetzungen von Cyclopropanen mit Enaminen⁽³⁾, Epoxiden mit Isocyanaten⁽⁴⁾, Episulfiden mit Isothiocyanaten⁽⁵⁾, Diketen mit Enaminen^(6a), Carbodiimiden^(6b) und Inaminen^(6c) sowie von Inaminen mit Azlactonen^(7a) und Carbonsäureanhydriden^(7b).
- (3) J.E.Dolfini, K.Menich und P.Corliss, Tetrahedron Letters 1966, 4421.
- (4) K.Gulbins, G.Benzing, R.Maysenhölder und K.Hamann, Chem.Ber. 93, 1975 (1960).
- (5) Y.Ueno, T.Nakai und M.Okawara, Bull.Chem.Soc.Japan 43, 162 (1970).
- (6a) S.Hünig, E.Benzing und K.Hübner, Chem.Ber. 94, 486 (1961).
- (6b) R.N.Lacey und W.R.Ward, J.Chem.Soc.(London) 1958, 2134.
- (6c) J.Ficini und J.P.Genet, Compt.Rend.Acad.Sci.Paris [C] 270, 650 (1970).
- (7a) W.Steglich, G.Höfle, W.König und F.Weygand, Chem.Ber. 101, 308 (1968).
- (7b) G.Höfle und W.Steglich, Chem.Ber. 105, 1368 (1972). G.Höfle, Dissertation Techn. Hochschule München, 1968.
- (8) B.Wetzel, Diplomarbeit Techn. Hochschule Stuttgart, 1967, vgl. l.c.⁽¹⁾.
- (9) M.E.Kuehne und P.J.Sheeran, J.org.Chemistry 33, 4406 (1968).