

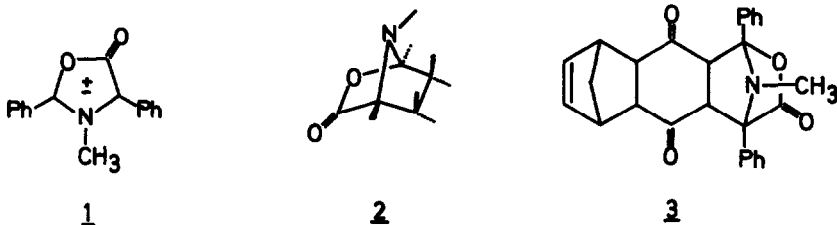
ZUR REAKTION VON 1,3-DIPHENYL-2-METHYL-1,3-OXAZOLIUM-5-OLAT MIT α,β -UNGESÄTTIGTEN 1,4-DI-CARBONYLVERBINDUNGEN

Willy Friedrichsen und Wolf-D. Schröer

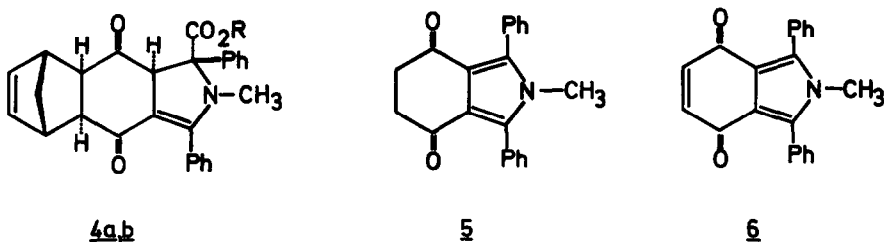
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, D-2300 Kiel

(Received in Germany 4 March 1977; received in UK for publication 28 March 1977)

Mesoionische 1,3-Oxazolium-5-olate¹⁾ ("Münchnone"²⁾) wie 1 können mit einer Vielzahl ungesättigter Verbindungen in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition reagieren. Dabei wurden bisher in keinem Falle bicyclische Primäraddukte des Typs 2, sondern meistens um CO₂ ärmere Folge-



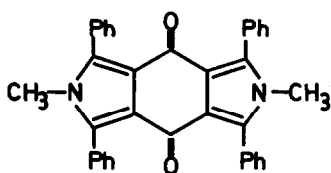
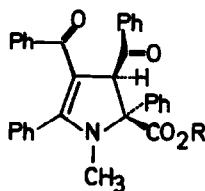
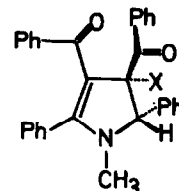
produkte³⁾ isoliert⁴⁾. Wie wir fanden, entsteht bei der kürzlich beschriebenen Umsetzung von 1 mit Cyclopentadienchinon nicht 3⁵⁾, sondern die Carbonsäure 4a (Schmp. 161-2°C [158-160°C]⁵⁾; IR[KBr]: 3000 (br), 1758 (s), 1665 (m); UV[Äthanol]: 205 [4.441], 247 [4.041], 366 nm [4.173]; ¹H-NMR[DMSO-d₆]: 1.34 [br.s, 2 H], 2.40 [s, CH₃], 2.60 - 2.95 [m, 2 H], 3.0 - 3.3 [m, 2 H], 3.58 [s, 1 H], 6.05 - 6.30 [m, 2 H], 7.12 - 7.63 ppm [m, 11 H]), die sich mit Diazomethan in den Ester 4b überführen läßt (Schmp. 146°C; IR[KBr]: 1740, 1697 cm⁻¹; ¹H-NMR[CDCl₃]: 1.42 [br.s, 2 H], 2.50 [s, CH₃], 2.85 - 3.50 [m, 4 H], 3.76 [s, CH₃], 3.82 [s, 1 H], 5.7 - 6.3 [m, 2 H], 7.1 - 7.6 ppm [m, 10 H]). Bei der Thermolyse (Xylol, 140°C, 2 h) erhält man aus 4a



a:R=H;**b:**R=CH₃

die Verbindung 5 (Schmp. 212-3°C; Ausb. 44 %)⁶⁾ und das Dehydroprodukt 6 (rote Nadelchen vom Schmp. 180-1°C; Ausb. 34 %; UV[Äthanol]: 207 [4.53], 229.5 [4.47], 277.5 [4.18], 420 nm [3.71]; ¹H-NMR[CDCl₃]: 3.33 [s, CH₃], 6.60 [s, 2 H], 7.50 ppm [s, 10 H]). 6 läßt sich auch aus 1 und p-Benzochinon darstellen; mit überschüssigem 1 entsteht 2 (Schmp. 350°C; IR[KBr]: 1643 cm⁻¹; UV[CH₃CN]: 252 [4.80], 286 [sh, 3.99], 372 nm [4.15]; MS[70 eV]: 518 [100 %, M⁺]).

Durch katalytische Hydrierung (Pd/C, Essigester) von 6 erhält man 5 in 95proz. Ausbeute. In analoger Weise setzen sich cis- und trans-Dibenzoyläthylen mit 1 um; in beiden Fällen findet man die gleiche Carbonsäure 8a (Schmp. 137-8°C; IR[KBr]: 3000 - 2200, 1720, 1680, 1675 cm⁻¹; UV[Äthanol]: 206 [4.56], 245 [4.39], 350 nm [4.31]; ¹H-NMR[DMSO-d₆]: 2.61 [s, CH₃], 5.90 [s, 1 H], 6.75 - 7.78 [m, 21 H]) in 74- bzw. 79proz. Ausbeute, die sich mit Diazomethan zum Methyl ester 8b (Schmp. 187-8°C) umsetzen läßt⁷⁾. Aus 8a entsteht bei der Thermolyse⁸⁾ das

**7****8a,b****a:R=H, b:R=CH₃****9a,b****a:X=H, b:X=D**

bekannte 9a⁹⁾, aus dem durch Dehydrierung das entsprechende Pyrrol⁹⁾ zugänglich ist⁷⁾. Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale in 9a ($\delta_1=5.21$ ppm, $\delta_2=4.68$ ppm [CD₃OD/CDCl₃ (3/1)]) zu 4-H und 5-H läßt sich durch Deuterierung zu 9b belegen.

Die Bildungsweise der Carbonsäuren ist nicht bekannt. Es ist denkbar, daß sie aus einem bicyclischen Primäraddukt des Typs 2 durch Ringöffnung zu einem Betain und anschließender H-Verschiebung entstehen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Literatur und Anmerkungen

- 1a. W.D.Ollis und C.A.Ramsden in Adv.Heterocyclic Chem. (A.R.Katritzky und A.J.Boulton), Vol.19, Academic Press, New York 1976, S.1 - 1b. M.J.S.Dewar und I.J.Turchi, Chem.Rev. 75, 389 (1975).
2. R.Huisgen in Aromaticity, The Chemical Society, Burlington House, London 1967.
3. Zur "ketenoiden" Reaktionsweise von 1: M.J.S.Dewar und I.J.Turchi, J.C.S.Perkin II 1976, 548.
4. Bicyclische Primäraddukte mit anderen mesoionischen Fünfringheterocyclen: H.Kato, S.Nakazawa, T.Kiyosawa und H.Hirakawa, J.C.S.Perkin I 1976, 672 und dort angegebene Literatur.
5. J.A.Myers, W.W.Wilkerson und S.L.Council, J.Org.Chem. 40, 2875 (1975).
6. Die spektroskopischen Daten von 5 stimmen mit denen der Verbindung 9 in l.c.5 überein.
7. Alle neuen Verbindungen liefern zufriedenstellende Werte für die Elementaranalyse.
8. In Gegenwart von Tetrachlor-o-benzochinon vollziehen sich - wie auch bei 4a - Decarboxylierung und Dehydrierung bereits bei Raumtemperatur.
9. H.Gotthardt und R.Huisgen, Chem.Ber. 103, 2625 (1970).