

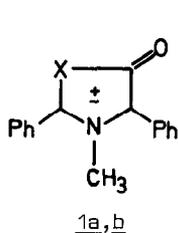
REAKTIONEN MESOIONISCHER FÜNFRINGHETEROCYCLEN MIT O-CHINOIDEN VERBINDUNGEN

Willy Friedrichsen und Ingo Schwarz

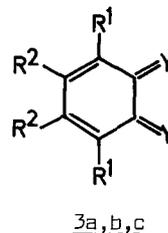
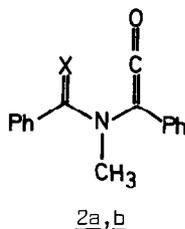
Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, D-2300 Kiel

(Received in Germany 28 July 1977; received in UK for publication 11 August 1977)

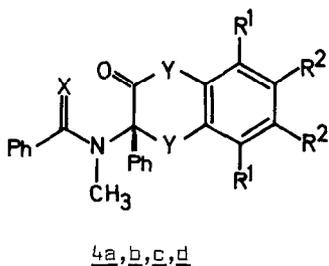
1,3-Oxazolium-5-olate¹⁾ ("Münchnone")²⁾ wie 1a können mit Azomethinen, Enaminen, Carbodiimiden und Azirinen³⁾ [2+2]-Cycloaddukte bilden, die sich formal von den - allerdings bisher nicht nachgewiesenen - Valenztautomeren (2a)^{1,4,5)} ableiten lassen. Wie wir nunmehr fanden, reagieren sowohl o-Chinone (3a,b) als auch o-Benzochinon-diimine (z.Bsp. 3c) in Analogie zur Umsetzung mit Ketenen⁶⁾ mit 1a bereits bei Raumtemperatur zu den 1:1-Addukten 4, deren Strukturen⁷⁾ sowohl durch Abbau (Hydrolyse von 4b mit 2N NaOH/CH₂Cl₂/Tetra-n-butylammoniumjodid zu Benzoesäure und Tetrachlorbrenzkatechin) als auch durch spektroskopische Daten (Tabelle) gesichert sind⁸⁾. 1,3-Thiazolium-5-olate reagieren in der gleichen Weise; aus 1b und 3b erhält man 4d. 1,2-Naphthochinon verhält sich gegenüber 1a nicht wie eine gewöhnliche α -Dicarbonylverbindung⁹⁾, sondern reagiert analog zu 3 unter Bildung der beiden stereoisomeren 1:1-Addukte (Schmp. 156-8^oC bzw. 159-160^oC).



a: X = O; b: X = S



a: Y=O, R¹ = R² = H; b: Y=O, R¹ = R² = Cl; c: Y=N-SO₂Ph, R¹ = H, R² = CH₃



4	X	Y	R ¹	R ²
<u>a</u>	O	O	H	H
<u>b</u>	O	O	Cl	Cl
<u>c</u>	O	N-SO ₂ Ph	H	CH ₃
<u>d</u>	S	O	Cl	Cl

Tabelle: Spektroskopische Daten der Addukte 4

<u>4</u>	Schmp. (% Ausb.)	IR(KBr) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR in CCl ₄ ; δ-Werte in ppm
<u>a</u>	154-5 ⁰ (45)	1770, 1650	2.72 (s, CH ₃), 7.0-7.9 (m, 14 H)
<u>b</u>	202-3 ⁰ (96)	1780, 1635, 1423	2.82 (s, CH ₃), 7.35-7.9 (m, 10 H)
<u>c</u>	178-9 ⁰ (74)	1720, 1650	2.12 (s, CH ₃), 2.19 (s, CH ₃), 2.51 (s, CH ₃), 7.2-7.95 (m, 22 H)
<u>d</u> ^{a)}	171-3 ⁰ (97)	1740, 1423	2.44, 2.90 (s, insgesamt 3 H) ^{b)} , 7.3-7.9 (m, 10 H)

a) UV: Cyclohexan: 415 nm (log ε = 2.41); CCl₄: 407 (2.49); Acetonitril: 400 (2.27);
Ethanol: 372 (2.76)¹⁰⁾.

b) Es liegen die stereoisomeren Thioamide vor¹¹⁾.

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 *Advan.Heterocycl.Chem.* (A.R.Katritzky und A.J.Boulton), Vol. 19, S. 1, Academic Press, New York 1976. - 1b. M.J.S.Dewar und I.J.Turchi, *Chem.Rev.* 75, 389 (1976).
2. R.Huisgen in *Aromaticity*, The Chemical Society, Burlington House, London 1967.
3. J.Lukacs, J.H.Bieri und H.Heimgartner, *Helv.Chim.Acta* 60, 1657 (1977).
4. M.J.S.Dewar und I.J.Turchi, *J.C.S.Perkin II* 1976, 548.
5. A.Holm, N.H.Toubro und N.Harrit, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1903.
- 6a. W.Ried und W.Radt, *Liebigs Ann.Chem.* 676, 110 (1964). - 6b. W.Friedrichsen und H.-G. Deser, *Chem.Ber.* 108, 31 (1975).
7. Die beschriebenen Verbindungen ergaben bei der Elementaranalyse korrekte Werte.
8. J.M.Riordan, M.Sato und C.H.Stammer, *J.Org.Chem.* 42, 236 (1977).
9. R.Huisgen, E.Funke und H.-L.Panke, *Chem.Ber.* 104, 1532 (1971).
10. W.Walter und J.Voss in *The Chemistry of Amides* (S.Patai), S. 383, Wiley, New York 1970.
11. F.Malik-Yazdi und M.Yalpani, *Synthesis* 1977, 328.