

MESOIONISCHE SECHSRINGHETEROCYCLEN II ¹⁾

REAKTIONEN VON 6-OXO-6H-1,3-OXAZIN-3-IUM-4-OLATEN MIT O-CHINONEN

W.Friedrichsen ^{a)}, C.Krüger ^{b,2)}, E.Kujath, G.Liebezeit und S.Mohr ^{b,2)}

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

b) Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr

Mesoionische Fünfringheterocyclen des Typs 1 können mit o-Chinonen (2) und o-Benzochinondiimininen [4+2]-Addukte bilden, die sich formal von den offenkettigen ketenoiden Valenztautomeren ableiten lassen ³⁾. Im Hinblick auf eine denkbare Analogreaktion haben wir das Verhalten der aus sekundären Säureamiden und Malonyldichloriden gut zugänglichen ¹⁾ 6-Oxo-6H-1,3-oxazin-3-ium-4-olate (3) gegenüber 2 untersucht. Die Umsetzung (CH₂Cl₂, RT) verläuft jedoch unter CO₂-Abspaltung und liefert farblose kristalline Verbindungen (4), die möglicherweise aus einer Umlagerungsreaktion einer 1,4-dipolaren Zwischenstufe hervorgegangen sind. Einen Hinweis auf die Strukturen geben die spektroskopischen Daten (Tabelle) und die Beobachtung, daß bei der Hydrolyse von 4c (THF, 2n KOH, RT) in 60proz. Ausbeute N-Methyl-p-toluamid entsteht. Endgültige Klärung brachte eine Röntgenstrukturanalyse, die an 4a durchgeführt wurde. 4a kristallisierte aus 1,2-Dichlorethan/Hexan in farblosen Prismen (Kristalldaten: a=29.676 (5), b=8.880(1), c=14.348(2) [in 10⁻¹⁰m], β=113.01(1)°, Raumgruppe C 2/c, Z=8). Die Struktur

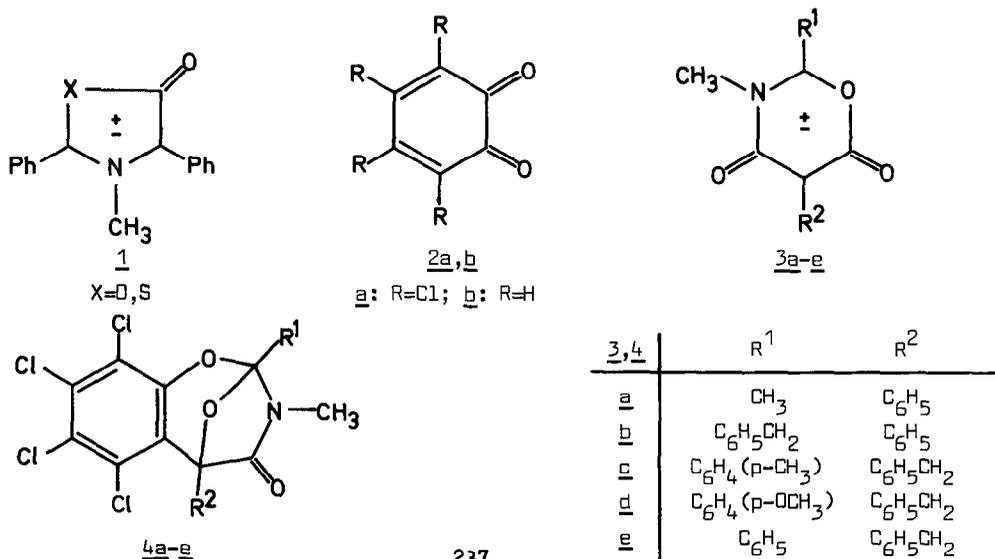


Tabelle: Spektroskopische Daten der Addukte 4

<u>4</u>	Schmp. (°C) (% Ausb.)	IR(KBr) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR ind CDCl ₃ ; δ in ppm
<u>a</u>	208 (91)	1739, 1390	1.98 (s; CH ₃), 2.96 (s; CH ₃), 7.2-7.6 (m; 4 H), 8.1 (m; 1 H)
<u>b</u>	161-2 (71)	1745, 1391	2.92 (s; CH ₃), 3.43, 3.71 (AB-q, J=14.7 Hz), 7.1-7.6 (m; 9 H), 8.05 (m; 1 H)
<u>c</u>	199 (85)	1740, 1389	2.38 (s; CH ₃), 2.51 (s; CH ₃), 3.72, 4.49 (AB-q, J=14.6 Hz), 7.1-7.3 (m; 9 H)
<u>d</u>	184-5 (71)	1739, 1385	2.52 (s; CH ₃), 3.83 (s; OCH ₃), 3.71, 4.49 (AB-q, J=14.2 Hz), 6.8-7.4 (m; 9 H)
<u>e</u>	208-210 (13) ^{a)}	1740, 1388	2.53 (s; CH ₃), 3.75, 4.52 (AB-q, J=14.6 Hz), 7.2-7.6 (m; 10 H)

a) Durch eine Abfangreaktion gewonnen

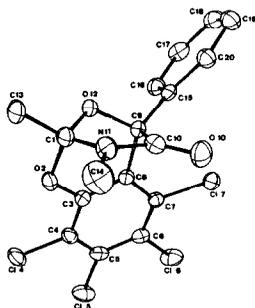
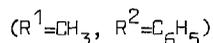


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 4a



ließ sich mit direkten Methoden lösen. Von 3938 unabhängigen Reflexen (5114 gemessen) wurden 2504 mit $I > 2\sigma(I)$ für die Verfeinerung herangezogen. Der konventionelle R-Wert betrug abschließend 0.047. Die Molekülstruktur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Packung der Moleküle im Kristall wird durch eine zentrosymmetrische Stapelung paralleler Tetrachloro-benzoeinheiten entlang der c-Achse bestimmt. Die beschriebene Umsetzung verläuft bereits unter milden Bedingungen sehr glatt und kann als Abfangreaktion für solche Oxaziniumolate dienen, die sich nur schwer oder gar nicht isolieren lassen (3e)¹⁾. Zudem ist die Reaktion nicht auf das reaktive o-Chloranil (2a) beschränkt; auch 2b und 9,10-Phenanthrenchinon liefern die zu 4 analogen Verbindungen.

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

Literatur und Anmerkungen

1. I.Mitteilung: W.Friedrichsen, E.Kujath, G.Liebezeit, R.Schmidt und I.Schwarz, Liebigs Ann. Chem., im Druck.
2. Röntgenstrukturanalyse.
3. W.Friedrichsen und I.Schwarz, Tetrahedron Lett. 1977, 3581.

(Received in Germany 31 October 1978)