

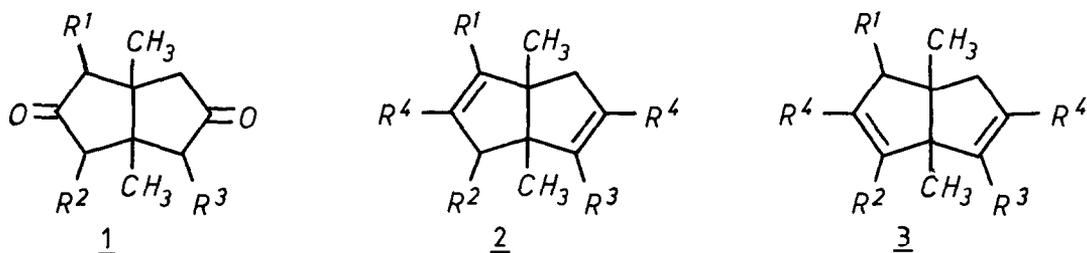
ISOXAZOL-ROUTE ZU CYANO-SEMIBULLVALENEN

R. Askani * und M. Littmann

Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Giessen

Abstract: Based on the decarboxylative ring opening of 3-carboxyisoxazoles a new reaction sequence for the introduction of cyano groups on ketone 1 a is described. The isoxazoles 4 and 5 have been obtained by the cycloaddition of carboethoxyformonitrile oxide with enamines 2 a / 3 a and removal of the morpholine ring by Cope elimination. The semibullvalenes 7 and 8 were prepared.

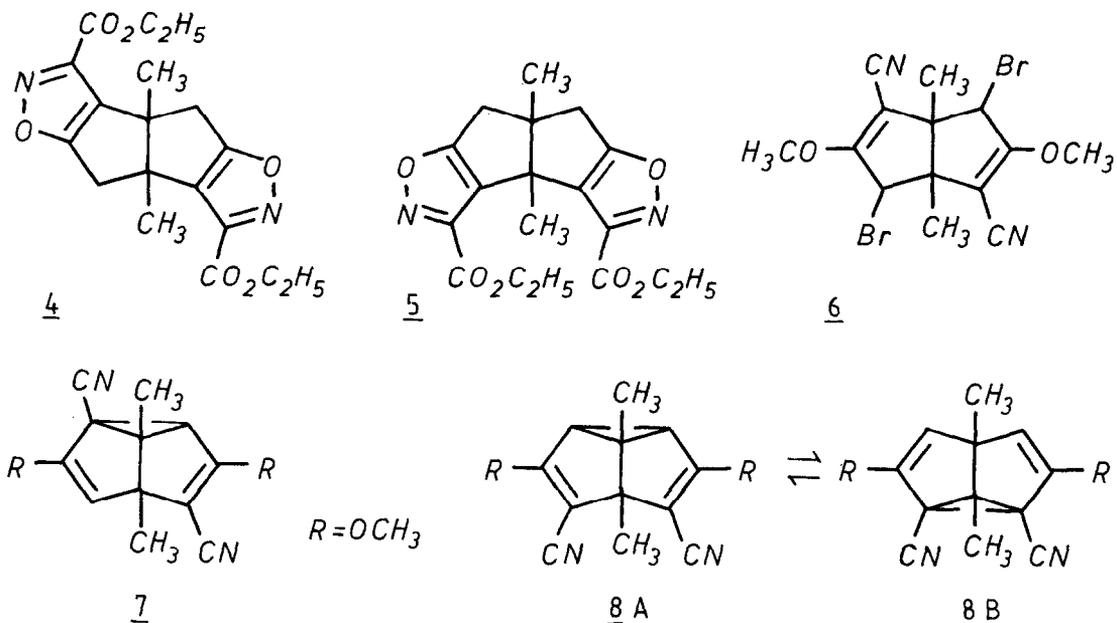
Auf der Suche nach neutralen Homoaromaten kommt aufgrund der Berechnungen von Hoffmann und Dewar ¹ Cyanosemibullvalenen eine besondere Stellung zu. Im Hinblick auf eine Synthese des noch unbekanntes 2,4,6,8-Tetracyanosemibullvalen-Systems ergab sich das Problem, einen Teil der später benötigten Nitrilgruppen zunächst latent an geeignete Vorläufer zum Semibullvalen einführen zu können. Unter diesem Aspekt wurde untersucht, ob die decarboxylierende Ringspaltung von Isoxazol-3-carbonsäuren einen Zugang zu den α -Cyanoketonen 1 b bzw. 1 c bietet.



	<u>1</u> a	<u>1</u> b	<u>1</u> c	<u>2</u> a	<u>2</u> b	<u>3</u> a	<u>3</u> b	<u>3</u> c
R ¹	H	CN	H	H	CN	H	H	Br
R ²	H	H	CN	H	H	H	CN	CN
R ³	H	CN	CN	H	CN	H	CN	CN
R ⁴	/	/	/		OCH ₃		OCH ₃	OCH ₃

Zu den Isoxazolen 4 und 5 gelangte man über die aus 1 a hergestellten Enamine 2 a / 3 a nach regio-selektiver Cycloaddition ² von Carboethoxy-formonitriloxid ³ mit nachfolgender Oxidation und Cope-Eliminierung. Dabei wurde das aus 1 a und Morpholin anfallende Gemisch (2 a : 3 a = 2.5 : 1, Ausb. 93%) eingesetzt und das Rohprodukt der Cycloadditionsreaktion direkt oxidiert. Man erhielt nach Chromatographie bezogen auf 2 a / 3 a 13% 4 und 63% 5 ⁴.

Die Isoxazole 4 und 5 lieferten nach alkalischer Hydrolyse in 84 - 90% Ausb. die Cyanoketone 1 b bzw. 1 c, die jeweils als Diastereomergemische und partiell in der Enolform vorlagen. 1 b und 1 c wurden mit Diazomethan in die Enolether 2 b (Ausb. 65%) bzw. 3 b (Ausb. 40%) übergeführt ⁵. 2 b ließ sich in 78% Ausb. zu 6 bromieren, das in 70% Ausb. zu dem Semibullvalen 7 enthalogeniert wurde ⁶. Zu dem Semibullvalen 8 gelangte man nach Bromierung von 3 b zu 3 c (Ausb. 44%) und Dehydrohalogenierung von 3 c (Ausb. 74%) ⁷.



$\underline{7}$ ist nach der entsprechenden Verbindung mit Wasserstoff anstelle der Methoxygruppen das zweite cyanosubstituierte Semibullvalen, dem ein homoaromatischer Grundzustand zukommen könnte. Wie bei der bereits bekannten Verbindung ^{8,9} ($\underline{7}$, R = H) sprechen sowohl die NMR-Spektren als auch Banden bei 2230 und 2200 cm^{-1} im IR-Spektrum (CHCl_3) von $\underline{7}$ für ein Semibullvalen, das einer entarteten Cope-Umlagerung unterliegt. Die NMR-Spektren von $\underline{8}$ zeigen, daß das Gleichgewicht $\underline{8A} \rightleftharpoons \underline{8B}$ weitgehend auf der Seite von $\underline{8A}$ liegt.

Unser Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

- 1 R. Hoffmann und W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6941 (1971); M.J.S. Dewar und D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 7201 (1971); M.J.S. Dewar, Z. Náhlovská und B.D. Náhlovský, *Chem. Commun.* **1971**, 1377.
- 2 a) G. Bianchetti, D. Pocar und P. Dalla Croce, *Gazz. Chim. Ital.* **63**, 1726 (1963). - b) M.E. Kuehne, S.J. Weaver und P. Franz, *J. Org. Chem.* **29**, 1582 (1964). - c) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack und R. Sustmann, *Chem. Ber.* **106**, 3258 (1973).
- 3 A.P. Kozikowski und M. Adamczyk, *J. Org. Chem.* **48**, 366 (1983).
- 4 a) 5 Moläquiv. Morpholin, p-TosOH, Benzol, 16 h Rückfluß. - b) 2.2 Moläquiv. Chlor-oximinoessigsäureethylester, Triethylamin, THF, 2.5 h R.T. - c) 4.6 Moläquiv. m-Chlorperbenzoesäure, Tetrachlorkohlenstoff, 40 h Rückfluß. - d) Kieselgel; Ether/Pentan (3 : 2). Die unterschiedlichen Verhältnisse von $\underline{2a}$: $\underline{3a}$ und $\underline{4}$: $\underline{5}$ führen wir auf eine Isomerisierung $\underline{2a} \rightleftharpoons \underline{3a}$ unter den Bedingungen der Cycloaddition zurück. $\underline{4}$: Schmp. 108°C. - $\underline{5}$: Schmp. 118°C.
- 5 a) 3 Moläquiv. NaOH, EtOH, 36 h Rückfluß. - b) Ether/THF, R.T. - $\underline{2b}$: Schmp. 130°C. - $\underline{3b}$: Schmp. 123°C.
- 6 a) 2.2 Moläquiv. NBS. - $\underline{6}$: Schmp. 176°C. - b) Zn/Cu, Ether, 24 h Rückfluß. - $\underline{7}$: Schmp. 128-130°C (Zers.). - ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 14.17, 56.66, 58.32 (OCH_3), 66.72 (C-2,6), 79.14 (C-4,8), 115.72 153.32. Keine signifikante Änderung bis -95°C. - ^1H -NMR (CDCl_3): δ 3.85 (H-4,8).
- 7 a) 1.2 Moläquiv. NBS. Chromatographie Kieselgel/Ether. - b) 1.2 Moläquiv. KOT, Ether, 1.5 h $0^\circ \rightarrow$ R.T. $\underline{8}$: Schmp. 194°C. - ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ 13.91, 15.23, 43.27 (C-2,8), 52.25, 57.79, 59.03 (OCH_3), 91.84, 115.41, 162.78. - IR (CHCl_3): 2200 cm^{-1} .
- 8 R. Askani und M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3651 (1982).
- 9 H. Quast, J. Christ, Y. Görlach und W. von der Saal, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3653 (1982); H. Quast, J. Christ, E.-P. Peters, K. Peters und H.G. von Schnering, *Chem. Ber.* **118**, 1154 (1985).

(Received in Germany 23 August 1985)