Reaktionen mesoionischer Fünfringheterocyclen mit *o*-chinoiden Verbindungen, V [1, 2]

1.3-Oxazolium-5-olate und 1.3-Thiazolium-5-olate

Reactions of Five-Membered Mesoionic Heterocycles with *o*-Quinonoid Compounds, V [1, 2]
1,3-Oxazolium-5-olates and 1,3-Thiazolium-5-olates

Willy Friedrichsen^a, Ingo Schwarz, Bernd Epe und Karl-Friedrich Hesse^b

^a Institut für Organische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel,

^b Mineralogisch-Petrographisches Institut und Museum der Universität Kiel,
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **36b**, 622–631 (1981); eingegangen am 18. November 1980

o-Quinonoid Compounds, Mesoionic Heterocycles

1,3-Oxazolium-5-olates (**1**) and 1,3-thiazolium-5-olates (**11**) react with *o*-benzoquinones (**3**) and α -naphthoquinone to give adducts (**4**, **5**, **6**, **15**) which can formally be derived from ketene valence tautomers of **1** and **11**. 9,10-Phenanthrenequinone and **1a** yield a compound (**10**) which possibly results from an initially formed $[\pi 4 + \pi 4]$ adduct (**7**) with subsequent loss of CO₂. Consistent with this view is a product (**14**) of the reaction between 9,10-phenanthrenequinone and **11**. The structure of **14** has been determined by X-ray crystallography.

In neuerer Zeit sind Untersuchungen über mesoionische Fünfringheterocyclen [3] deshalb auf besonderes Interesse gestoßen, weil Verbindungen dieses Typs (Beispiel: 1.3-Oxazolium-5-olate (**1**)) mit Olefinen, Heterokumulenen und Heterodienen Reaktionsprodukte liefern können, die man sich formal von der valenztautomerem, offenkettigen Ketenform (Beispiel **2**) abgeleitet denken kann [4]. Azlactone können – möglicherweise über die tautomerem 1.3-Oxazolium-5-olate [5] – analog reagieren [6]. Kürzlich wurde auch eine dazu analoge Umsetzung mesoionischer 1.3.4-Oxadiazolium-5-olate und -thiolate beschrieben [7]. Es ist jedoch noch offen, ob bei diesen Reaktionen – wie auch bei der Umsetzung von Isosydnonen mit Styrol und Benzaldehyd [8] – die Ketenstufe tatsächlich durchlaufen wird [9–12].

Wie wir gefunden haben, reagieren eine Reihe mesoionischer Fünfringheterocyclen bemerkenswert leicht auch mit *o*-chinoiden Verbindungen (*o*-Chinonen, *o*-Benzochinon-diiminem) unter Bildung solcher 1:1-Addukte, die man sich von **2** abgeleitet denken kann [4c]. In dieser Arbeit wird über Umsetzungen von 1.3-Oxazolium-5-olaten (**1a**, **b**) und eines 1.3-Thiazolium-5-olats (**11**) und Untersuchungen zum Mechanismus berichtet.

A. Präparative Ergebnisse

1a und **3b** (bzw. **3c**) reagieren bereits bei Raumtemperatur spontan miteinander. Die Umsetzung läßt sich auch *in situ* durchführen, indem **1a** mit Acetanhydrid aus der Vorstufe, dem N-Benzoyl-N-methyl-C-phenylglycin, erzeugt wird. **4b** kann aus **1a** in über 95-proz. Ausbeute erhalten werden. Analog gewinnt man **4a**, **e**, **f**; allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit von **3a** gegenüber **3b** etwas vermindert. Mit α -Naphtochinon erhält man die beiden isomeren Addukte **5** und **6**, wobei die Zuordnung der beiden erhaltenen Verbindungen zu **5** und **6** noch ungeklärt ist.

Wie wir in früheren Untersuchungen festgestellt haben, können N,N'-diacylierte *o*-Benzochinon-diimine ähnlich wie insbesondere tetrahalogenierte *o*-Chinone [16] mit Olefinen [17], Fulvenen [18], Ketenen [19] und Quadricyclanen [20] als Heterodiene reagieren. Das gleiche Verhalten zeigt **3d** bei der Umsetzung mit **1a**; es entsteht das Addukt **4d**.

Die Strukturen dieser 1:1-Addukte gehen aus Abbaureaktionen und spektroskopischen Daten (Tab. VI) hervor. **4b** liefert bei der alkalischen Hydrolyse unter Phasentransferbedingungen [21] Tetrachlorbrenzkatechin und Benzoesäure. Im IR-Spektrum von **4b** findet man neben der Lacton-carbonylbande bei 1780 cm⁻¹ die für Tetrachlor-dihydro-1.4-benzodioxine charakteristische [1, 22] intensive C–O-Schwingung bei 1423 cm⁻¹. Der in den UV-Spektren von **5** und **6** erscheinende lang-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Friedrichsen.
0340–5087/81/0500–0622/\$ 01.00/0

Formelschema 1

3, 4	R ¹	R ²	R ³	X
a	Ph	H	H	O
b	Ph	Cl	Cl	O
c	Ph	Br	Br	O
d	Ph	H	CH ₃	N-SO ₂ Ph
e	(4-OCH ₃)C ₆ H ₄	Cl	Cl	O
f	(4-OCH ₃)C ₆ H ₄	Br	Br	O
g	(4-OCH ₃)C ₆ H ₄	H	CH ₃	N-SO ₂ Ph

wellige Naphthalinchromophor zeigt, daß auch bei diesem Chinon das Heterodiensystem in Reaktion getreten ist.

Überraschenderweise reagiert 9.10-Phenanthrenchinon mit **1a** ganz anders. Wiederum findet die Umsetzung bereits bei Raumtemperatur statt. Allerdings entwickelt sich, wie man dies von vielen 1.3-dipolaren Cycloadditionen mit **1a** kennt [3], CO₂, und es entsteht, in Analogie zu einer Nebenreaktion von **3b** mit C-4-acylierten 1.3-Oxazolium-5-olaten [4c] in 88-proz. Ausbeute die Verbindung **10**. Die Bildung dieses Produkts kann man sich so vorstellen, daß zunächst aus 9.10-Phenanthrenchinon und **1a** ein [$\pi 4 + \pi 4$]-Addukt entsteht [1, 4c], welches nach Ringöffnung zum Zwitterion **8** entweder direkt oder nach der CO₂-Abspaltung (zu einem Azomethinylid) durch intramolekularen, nucleophilen Angriff an das Phenanthrengerüst **9** bildet; eine sich anschließende [2+2]-Cyclorever-

Formelschema 2

sion kann dann zu **10** führen. Dieses mechanistische Schema steht im Einklang mit Ergebnissen bei mesoionischen Sechsringheterocyclen [14 b, 23] und findet eine Stütze in dem Reaktionsprodukt, welches aus dem Thiazoliumolat **11** mit 9.10-Phenanthrenchinon erhalten wird. Man isoliert neben **10** eine Verbindung (**14**), die möglicherweise über das [$\pi 4 + \pi 4$]-Addukt **12** gebildet wird. Die Ringöffnung führt zu **13**, welches einerseits COS abspaltet

a: R = Cl, **b:** R = Br

Formelschema 3

und über **9** das bereits bekannte Addukt **10** bildet (s. Formelschema 2), andererseits durch Angriff des gegenüber Sauerstoff nucleophileren Schwefels an den Aromaten das Endprodukt **14** liefert. Bemerkenswerterweise werden aus **11** mit *o*-Chloranil und *o*-Bromanil die bereits von **1a, b** bekannten Addukttypen **15a, b** erhalten. Das Reaktionsprodukt **14** legt den Gedanken nahe, daß auch bei der Umsetzung von **1a, b** mit **3a, b, c** die erhaltenen Addukte nicht direkt, sondern über $[\pi 4 + \pi 4]$ -Addukte (Beispiel **16**) entstehen. In einem solchen Falle würde (Schema 4) ein Sauerstoffatom des Chinonteils zum Amidsauerstoff (**18**) werden. Wir haben diese Mög-

Formelschema 4

lichkeit durch eine Reaktion von **1a** mit ^{18}O -markiertem **3b** [24] geprüft. Durch eine massenspektroskopische Analyse des Fragments $(3b\text{-CO})^+$ wurde der Markierungsgrad von **3b** zu 76% ^{16}O und 24% ^{18}O bestimmt (Tab. I). Erwartungsgemäß ist innerhalb der Fehlergrenze diese Markierung identisch mit derjenigen, die für das Addukt (**18** bzw. **19**) bestimmt wurde (Tab. II). Durch Analyse des im Massenspektrum von **19** auftretenden Benzoylfragments (Tab. III) läßt sich nun zeigen, daß der Weg

Tab. III. Berechnete [26] (I_c) und gefundene (I_o) Isotopenverteilung für das Fragment $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$ aus **19**.

I	m/e 105	106	107
I_c^a, b	100	7,88	1,28
I_o	100	5,7	1,5

^a ^{12}C : 98,892%, ^{13}C : 1,108%, ^1H : 99,984%,

^2H : 0,0156%, ^{16}O : 98,96%, ^{17}O : 0,04%, ^{18}O : 1%;

^b s. Fußnote zur Tab. I.

16 → **17** → **18** höchstens zu $5 \pm 5\%$ beschränkt wird; dieses Ergebnis schließt **16** als Vorstufe von **19** natürlich nicht aus.

Abschließend sei auf die Strukturermittlung von **10** eingegangen. Im IR-Spektrum findet man die Estercarbonyl-Gruppe bei 1723 cm^{-1} und die $\text{C}=\text{N}$ -Schwingung bei 1622 cm^{-1} ; im ^1H -NMR-Spektrum

Tab. I. Berechnete [26] (I_c) und gefundene (I_o) Isotopenverteilung für das Fragment $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}^+$.

I	m/e 216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226
I_c^a, b	62,00	3,47	100,00	5,60	64,52	3,61	20,81	1,05	3,36	$\leq 0,10$	$\leq 0,10$
I_o	44,1	3,5	100,0	4,3	61,0	2,4	20,9	0,9	3,2	—	—

^a Die erhaltenen Werte wurden mit folgenden Isotopenhäufigkeiten ermittelt: ^{12}C : 98,892%, ^{13}C : 1,108%, ^{35}Cl : 75,53%, ^{37}Cl : 24,47%, ^{16}O : 76,0%, ^{18}O : 24,0%, ^{17}O wurde nicht berücksichtigt.

^b Für diese Daten erreichte $R = [\sum (I_c - I_o)^2]^{1/2}$ den Minimalwert.

Tab. II. Berechnete [26] (I_c) und gefundene (I_o) Isotopenverteilung für das Molekölion der Verbindung **19** ($\text{C}_{22}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{NO}_4$).

I	m/e 495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507
I_c^a, b	34,90	8,80	89,12	22,30	100,0	24,72	64,37	15,66	26,05	6,10	5,64	1,23	0,77
I_o	32,5	7,8	89,1	21,5	100,0	23,6	58,0	13,1	18,0	3,7	3,1	—	—

^a ^{12}C , ^{13}C , ^{35}Cl , ^{37}Cl : wie in Tab. I; ^{16}O : 76,5%, ^{18}O : 23,5%; ^{17}O wurde nicht berücksichtigt; ^1H : 99,984%, ^2H : 0,0156%.

^b Siehe Fußnote zur Tab. I.

Formelschema 5

liegt das Signal der N-Methylgruppe bei 3,29 ppm. Gegenüber Säuren ist **10** bemerkenswert stabil [27]: mehrstündiges Erwärmen mit 85-proz. H_3PO_4 verändern die Verbindung nicht. Bei der alkalischen Hydrolyse wird **20** erhalten, welches sich mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann wieder in **10** zurückverwandeln läßt. **20** kann mit Eisessig zum Hydroxyketon **21** hydrolysiert werden, welches bei der Kondensation mit Hydrazinhydrat das bereits bekannte [28] Phenanthropyrazol **22** liefert.

B. Röntgenstrukturanalyse von 14

Die Röntgenbeugungsintensitäten wurden an einem $0,3 \times 0,3 \times 0,3$ mm großen Kristall mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0,7107$ Å, Graphitmonochromator) mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers PW 1100 der Fa. Philips nach der ω - 2θ -Methode gemessen. Erfasst wurden alle Intensitäten im Bereich $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ für hkl und $\bar{h}\bar{k}l$.

Tab. IV. Kristalldaten für **14**.

Bruttoformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{S}$
Raumgruppe	$\text{P } 2_1/n$
Z	4
Gitterkonstanten [29]:	
a [Å]	15,754(3)
b [Å]	13,989(3)
c [Å]	10,659(2)
β [°]	95,61 (2)
Zellvolumen [in Å ³]	2338

Tab. V. Atomkoordinaten von **14**.

Atomnummer	x	y	z
S1	0,7974	0,6562	0,3450
O2	0,8682	0,5044	0,5420
C3	0,9307	0,9566	0,6029
C4	0,8598	0,6733	0,5002
C5	0,8920	0,5987	0,5698
C6	0,8825	0,7705	0,5373
C7	0,9534	0,6105	0,6772
C8	0,7669	0,3814	0,4925
C9	0,0415	0,7856	0,6430
C10	0,6442	0,7146	0,6810
C11	1,0388	0,7142	0,8206
C12	0,6200	0,5569	0,4264
C13	0,9784	0,7047	0,7148
C14	0,6491	0,5738	0,5346
C15	0,8729	0,9408	0,4996
C16	0,9641	0,8815	0,6741
C17	0,8254	0,3244	0,4372
C18	0,6038	0,6368	0,6192
C19	0,5181	0,6212	0,6286
C20	0,7677	0,5328	0,3628
C21	0,7270	0,5375	0,5826
C22	0,7487	0,4892	0,2679
C23	0,5136	0,7579	0,7628
C24	0,8482	0,8494	0,4670
C25	0,6878	0,2394	0,5338
C26	1,0727	0,6366	0,8842
C27	0,6984	0,3386	0,5402
C28	0,7792	0,4887	0,4977
C29	0,5991	0,7750	0,7504
C30	0,7458	0,1838	0,4606
C31	0,9896	0,5319	0,7445
C32	0,4729	0,6807	0,7018
C33	1,0486	0,5441	0,8457
C34	0,7504	0,5257	0,7187
C36	0,8142	0,2256	0,4317
H3	0,9528	1,0218	0,6166
H10	0,7008	0,7254	0,6769
H11	1,0560	0,7690	0,8458
H15	0,8491	0,9922	0,4485
H16	1,0014	0,8889	0,7342
H17	0,8782	0,3533	0,3986
H19	0,4936	0,5744	0,5794
H23	0,4826	0,7971	0,8353
H24	0,8081	0,8430	0,4058
H25	0,6346	0,2084	0,5761
H26	1,1136	0,6438	0,9531
H27	0,6572	0,3743	0,5774
H29	0,6316	0,8266	0,7931
H30	0,7382	1,1136	0,4736
H31	0,9721	0,4718	0,7196
H32	0,4063	0,6674	0,7091
H33	1,0732	0,4891	0,8927
H34A	0,6998	0,5353	0,7819
H34B	0,7817	0,4714	0,7360
H34C	0,7930	0,5730	0,7516
H35	0,8616	0,1853	0,3867

Die Kristalldaten sind in Tab. IV enthalten. Von den 2882 unabhängigen Reflexen waren 2780 größer als $4\sigma(F_0)$ [30]; an ihnen wurde eine Lorentz-

Tab. VI. Spektroskopische Daten der Verbindungen **4a–g**, **5**, **6**, **10**, **14**, **15a**, **15b**, **20** und **21**.

Verbindung	IR (KBr) [cm ⁻¹]	UV, λ [nm] (lg ϵ)	¹ H-NMR in CDCl ₃ , δ -Werte [ppm]
4a	1650, 1770	265 (3,45) ^a , 278 ^{a,b}	2,72 (s, 3H, CH ₃), 7,0–7,9 (m, 14H)
4b	1423, 1635, 1780	213,5 (4,73), 298 (3,02) ^{a,b}	2,82 (s, 3H, CH ₃), 7,35–7,9 (m, 10H)
4c	1406, 1635, 1770	224 (4,66), 242,5 ^a , 269 ^a , 301 (3,08) ^{a,b}	2,82 (s, 3H, CH ₃), 7,3–7,9 (m, 10H)
4d	1650, 1720	217 (4,67), 260 ^a , 267 ^a , 274 ^{a,b}	2,12 (s, 3H, CH ₃), 2,19 (s, 3H, CH ₃), 2,51 (s, 3H, CH ₃), 7,2–7,95 (m, 22H)
4e	1435, 1650, 1793	211 (4,80) 245 ^a , 289,5 (3,34) ^b	2,86 (s, 3H, CH ₃), 3,85 (s, 6H, 2OCH ₃), 6,85–7,75 (m, 8H)
4f	1417, 1654, 1788	225,5 (4,73), 241,5 (4,56), 274 ^a , 280 ^a , 301 (3,35) ^b	2,87 (s, 3H, CH ₃), 3,85 (s, 6H, 2OCH ₃), 6,85–7,75 (m, 8H)
4g	1170, 1352, 1668, 1728	244 (4,52), 273 ^a , 282 ^a , 292 (3,3) ^{a,b}	2,18 (s, 3H, CH ₃), 2,25 (s, 3H, CH ₃), 2,60 (s, 3H, NCH ₃), 3,80 (s, 3H, OCH ₃), 3,87 (s, 3H, OCH ₃), 6,80–8,05 (m, 20H)
5 (oder 6)^c	1650, 1765	232,5 (4,87), 271 (3,71), 283 (3,75), 295 (3,69), 304 (3,30), 312 (3,24), 318 (3,34), 327 (3,33), 332 (3,45) ^d	2,76 (s, 3H, CH ₃), 7,2–8,3 (m, 16H)
6 (oder 5)^e	1635, 1765	235,5 (4,71), 271 (3,67), 286 (3,62), 295 (3,60), 300 (3,56), 307 (3,41), 315 (3,40), 322 (3,25), 330 (3,48) ^a	2,82 (s, 3H, CH ₃), 7,15–8,3 (m, 16H)
10	1622, 1723	276 (4,44), 287 (4,41), 297 (4,31), 357 (3,50) ^b	3,29 (s, 3H, CH ₃), 7,2–8,1 (m, 16H), 8,95–9,1 (m, 2H)
14	1639, 1713	256,5 (4,56), 273,5 (4,24) ^a , 295,5 (3,78), 328 (3,79), 357 (2,87) ^b	2,68 (s, 3H, CH ₃), 7,14–8,05 (m, 9H), 8,58–9,0 (m, 4H)
15a	1423, 1740, 1415, 1765 ^g	s. Tab. VII	2,43, 2,88 (insgesamt 3H; Verhältnis 1:2,5) ^f , 7,25–7,85 (m, 10H)
15b	1405, 1770	222,5 (4,71), 242,5 ^c , 258 ^c , 291,5 (3,90), 301 (3,89), 395 (2,65) ^b	2,41, 2,91 (insgesamt 3H; Verhältnis 1:3), 7,35–7,95 (m, 10H)
20	1579, 1590, 1600, 3400	259 (4,12), 329 (3,47), 342 (3,37) ^a , 420 (3,79) ^d	2,97 (s, 3H, CH ₃), 6,6–7,8 (m, 10H), 8,3–8,9 (m, 3H)
21	1620	253 (4,83), 267 (4,33) ^a , 288 (3,99) ^a , 333 (3,69) ^a , 350 (3,83) ^a , 377 (3,99) ^a	7,1–8,0 (m, 11H), 8,7–9,0 (m, 2H), 13,0 (s, 1H, mit D ₂ O austauschbar)

^a Schulter; ^b Acetonitril; ^c Schmp. 159–160 °C; ^d Cyclohexan; ^e Schmp. 158–159 °C; ^f eine Koaleszenz war zwischen 17 °C und 90 °C nicht nachweisbar; ^g Chloroform.

Abb. 1. Bezifferung des Moleküls **14**; die H-Atome tragen die Zahlen der mit ihnen verbundenen C-Atome.

Tab. VII. UV-Daten der Verbindung **15a**.

Lösungsmittel	λ [nm] ($\lg \epsilon$)
Acetonitril	213 (4,77), 255 ^a , 291,5 (3,86), 300 (3,86), 400 (2,72)
Cyclohexan	293 (3,67), 301 (3,67), 415 (2,41)
Tetrachlorkohlenstoff	290 (2,84), 300 (3,81), 407 (2,49)
Ethanol	288 (3,67), 297 (3,66), 372 (2,76)

^a Schulter

Polarisations-Korrektur vorgenommen. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Hilfe des Programmes MULTAN [31] und die Verfeinerung mit dem Programm SHELX-76 [32, 33]. Dabei wurden für C-, N-, O- und S-Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet. Die Wasserstoffatome wurden über eine Differenz-Fourier-Synthese bestimmt. Die Verfeinerung konvergierte bei einem ungewichteten *R*-Wert von 0,049 und einem gewichteten *R*-Wert von 0,049 ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]^{1/2} / (\sum w F_o^2)^{1/2}$ mit $w = 1/\sigma^2$). Die Atomkoordinaten sind in Tab. V angegeben.

Abb. 2. ORTEP-Zeichnung der Verbindung **14**.

Experimenteller Teil

Zur allgemeinen Methodik s. [1]. Die in den Tabn. I, II und III angegebenen Isotopenhäufigkeiten wurden mit einer modifizierten BASIC-Version eines von Prof. F. A. Cotton zur Verfügung gestellten FORTRAN-Programms („MASSPEC 3“) berechnet.

Darstellung der Ausgangsmaterialien:

1a [34], **3a** [35], **3c** [17, 36]

1.3-Bis(*p*-methoxyphenyl)-2-methyl-1.3-oxazolium-5-olat (**1b**)

17,0 g (54,6 mmol) *N*-*p*-Anisoyl-*C*-*p*-anisyl-*N*-methylglycin werden in 100 ml Acetanhydrid 10 min bei 55 °C gerührt, danach im Ölpumpenvakuum zunächst Eisessig, dann das überschüssige Acetanhydrid abgezogen, der kristalline Rückstand mit Ether gewaschen und anschließend aus Acetonitril/Ether (jeweils 200 ml) unter Zusatz von 2 ml Acetanhydrid umkristallisiert. Ausb. 3,73 g (23%) goldgelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 153 bis 154 °C (Z.). – IR (KBr): 1695 cm⁻¹ (C=O). – UV (Acetonitril): λ (lg ε) = 398 nm (3,80). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3,81 (s, 3H), 3,84 (s, 3H), 3,90 (s, 3H), 6,85–7,75 ppm (m, 8H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 35,74 (q, N-CH₃), 55,31 (q, OCH₃), 55,57 (q, OCH₃), 96,12 (s, C-4), 113,67 bis 132,38 (Aromatensignale), 142,98 (s, C-2), 160,53 ppm (s, CO).

C₁₈H₁₇NO₄ (311,3)

Ber. C 69,44 H 5,50 N 4,50,
Gef. C 69,30 H 5,66 N 5,30.

2-(*N*-Benzoyl-*N*-methyl)-2-phenyl-2.3-dihydro-1.4-benzodioxin-3-on (**4a**)

Zu einer Lösung von 251 mg (1 mmol) **1a** in 3 ml gereinigtem Dichlormethan gibt man 115 mg (1,1 mmol) **3a**; nach 15 min wird die Mischung mit Dichlormethan über Kieselgel (0,05–0,2 mm der Fa. Merck) filtriert und der Abdampfrückstand aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Ausb. 176 mg (49%) farblose Prismen vom Schmp. 154 bis 155 °C.

C₂₂H₁₇NO₄ (359,4)

Ber. C 73,53 H 4,77 N 3,90,
Gef. C 73,55 H 4,93 N 3,93.

2-(*N*-Benzoyl-*N*-methyl)-5.6.7.8-tetrachlor-2-phenyl-2.3-dihydro-1.4-benzodioxin-3-on (**4b**)

a) Zu einer Lösung von 251 mg (1 mmol) **1a** in 3 ml gereinigtem Dichlormethan gibt man 246 mg (1 mmol) **3b**; dabei entfärbt sich die Mischung sofort. Aus dem Abdampfrückstand erhält man mit Dichlormethan/Hexan 477 mg (96%) farblose Prismen vom Schmp. 202–203 °C.

C₂₂H₁₃Cl₄NO₄ (497,2)

Ber. C 53,15 H 2,64 Cl 28,52,
Gef. C 53,40 H 2,63 Cl 28,66.

b) Zu einer Lösung von 251 mg (1 mmol) **1a** in 3 ml gereinigtem Dichlormethan tropft man eine Lösung von 246 mg (1 mmol) **3b** in 5 ml Methanol p. a. Aus dem Abdampfrückstand isoliert man 438 mg (88%) farblose Kristalle, die nach Schmp. und IR-Spektrum mit **4b** identisch sind.

2-(*N*-Benzoyl-*N*-methyl)-5.6.7.8-tetrabrom-2-phenyl-2.3-dihydro-1.4-benzodioxin-3-on (**4c**)

251 mg (1 mmol) **1a** und 424 mg (1 mmol) **3c** werden bei Raumtemperatur in 5 ml Dichlormethan umgesetzt. Die Reaktion verläuft augenblicklich. Aus dem Abdampfrückstand werden mit Dichlormethan/Ether 554 mg (82%) farblose Prismen vom Schmp. 227–229 °C erhalten.

C₂₂H₁₃Br₄NO₄ (675,0)

Ber. C 39,15 H 1,94 Br 47,35 N 2,08,
Gef. C 39,25 H 2,19 Br 47,45 N 2,30.

1.4-Bis(benzolsulfonyl)-2-(*N*-benzoyl-*N*-methyl)-6.7-dimethyl-2-phenyl-2.3-dihydrochinoxalin-3-on (**4d**)

251 mg (1 mmol) **1a** und 415 mg (1 mmol) **3d** werden in 3 ml Dichlormethan suspendiert, die Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt und danach der Abdampfrückstand aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. Ausb. 573 mg (86%) farblose Prismen vom Schmp. 178–180 °C.

C₃₆H₃₁N₃O₆S₂ (665,8)

Ber. C 64,95 H 4,69 S 9,63,
Gef. C 64,70 H 4,86 S 9,97.

5.6.7.8-Tetrachlor-2-(*N*-*p*-methoxybenzoyl-*N*-methyl)-2-*p*-methoxyphenyl-2.3-dihydro-1.4-benzodioxin-3-on (**4e**)

Zu einer Lösung von 242 mg (0,78 mmol) **1b** in 5 ml Dichlormethan werden 172 mg (0,70 mmol) **3b** portionsweise zugegeben, die Lösung nach zwei-stündigem Stehen bei Raumtemperatur eingedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 358 mg (82%) farblose Prismen vom Schmp. 200–202 °C (Z.).

C₂₄H₁₇Cl₄NO₆ (557,8)

Ber. C 51,73 H 3,08 N 2,51,
Gef. C 52,01 H 3,16 N 2,65.

5.6.7.8-Tetrabrom-2-(*N*-*p*-methoxybenzoyl-*N*-methyl)-2-*p*-methoxyphenyl-2.3-dihydro-1.4-benzodioxin-3-on (**4f**)

161 mg (0,52 mmol) **1b** werden mit 202 mg (0,48 mmol) **3c** wie vorstehend beschrieben umgesetzt. Ausb. 314 mg (82%) farblose Kristalle vom Schmp. 200–202 °C (Z.).

$C_{24}H_{17}Br_4NO_6$ (735,0)

Ber. C 39,22 H 2,33,
Gef. C 38,67 H 2,21.

1,4-Bis(benzolsulfonyl)-2-(N-p-methoxyphenyl-N-methyl)-2-(p-methoxyphenyl)-6,7-dimethyl-2,3-dihydrochinoxalin-3-on (4g)

Eine Mischung von 130 mg (0,42 mmol) **1b** und 152 mg (0,37 mmol) **3d** in 15 ml Dichlormethan wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und danach der Abdampfückstand aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 168 mg (63%) farblose Prismen vom Schmp. 187–188 °C.

$C_{38}H_{35}N_3O_8S_2$ (725,8)

Ber. C 62,88 H 4,86,
Gef. C 62,84 H 4,71.

(5, 6): 585 mg (3,7 mmol) α -Naphthochinon werden in 15 ml Benzol suspendiert und in kleinen Portionen unter Rühren mit insgesamt 1,104 g (4,4 mmol) **1a** versetzt. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur unter Stickstoff wird der Abdampfückstand zunächst mit Benzol an Kieselgel (0,05 bis 0,2 mmol) chromatographiert und danach die Hauptfraktion durch fraktionierte Kristallisation mit Ether in 2 Substanzen aufgetrennt. Man erhält 110 mg (7,3%) farblose Nadeln vom Schmp. 159 bis 160 °C (A) und 97 mg (6,4%) schwach rosa gefärbte, rhombische Prismen vom Schmp. 158 bis 159 °C (B).

A: $C_{26}H_{19}NO_4$ (409,4)

Ber. C 76,27 H 4,68 N 3,42,
Gef. C 76,46 H 4,71 N 3,19.

B: $C_{26}H_{19}NO_4$ (409,4)

Gef. C 76,59 H 4,73.

(10): 737 mg (2,9 mmol) **1a** und 610 mg (2,9 mmol) 9.10-Phenanthrenchinon werden in 30 ml Benzol suspendiert. Beim Rühren gehen die Komponenten unter Gasentwicklung in Lösung. Nach 2-stdg. Stehen bei Raumtemperatur wird vom nicht umgesetzten Phenanthrenchinon abfiltriert, die Lösung abgedampft und der Rückstand mit Methanol angerieben. Ausb. 1,06 g (88%) farblose Prismen vom Schmp. 198–199 °C (Z., Dichlormethan/Ether). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 41,85 (q), 122,77–138,88 (Aromatenbereich), 164,56 (s), 164,94 ppm (s).

$C_{29}H_{21}NO_2$ (415,5)

Ber. C 83,84 H 5,09 N 3,37,
Gef. C 84,04 H 5,29 N 3,24.

(11): Nach Literaturangabe [37] in 97,5-proz. Ausbeute dargestellt (Lit.: 85%). – UV (Acetonitril): λ (lg ϵ) = 243 (4,03), 283 (Schulter), 294 (3,70), 318 (Schulter), 404,5 nm (4,16). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3,68 (s, 3H, CH_3), 7,25–7,6 ppm (m, 10H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 39,84 (q), 119,19 (s), 127,51–131,41 (Aromatensignale), 138,75 (s), 171,18 ppm (s).

(14): Eine Lösung von 416 mg (2 mmol) 9.10-Phenanthrenchinon und 535 mg (2 mmol) **11** in 15 ml Benzol wird 15 h zum Rückfluß erwärmt, danach noch einmal 100 mg (0,37 mmol) **11** zugegeben, weitere 30 h gekocht, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand mit Dichlormethan an Kieselgel (HF_{254} der Fa. Merck) schichtchromatographisch aufgearbeitet. 1. Fraktion (**14**): 339 mg (36%) farblose Kristalle vom Schmp. 202–205 °C (Z., Dichlormethan). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 35,94 (q), 93,07 (s), 112,76 (s), 121,53–141,55 (Aromatenbereich), 173,26 (s), 187, 95 ppm (s).

$C_{30}H_{21}NO_3S$ (475,6)

Ber. C 75,77 H 4,45 N 2,95 S 6,74,
Gef. C 75,79 H 4,49 N 3,20 S 6,52.

2. Fraktion: Aus Dichlormethan/Ether 355 mg (37%) farblose Kristalle, die nach Schmp. und IR-Spektrum mit **10** identisch sind.

Für die Strukturbestimmung geeignete Einkristalle von **14** werden durch langsames Abkühlen einer methanolischen, mit Diethylether überschichteten Lösung erhalten.

(15a): Zu einer Lösung von 1,04 g (3,89 mmol) **11** in 30 ml Dichlormethan werden 0,93 g (3,78 mmol) **3b** gegeben; dabei tritt sofortige Entfärbung ein. Aus dem Abdampfückstand läßt sich durch Digerieren mit Ether ein hellgelbes Kristallpulver gewinnen, welches durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Ether gereinigt werden kann. Ausb. 1,88 g (97%) grünlichgelbe Prismen vom Schmp. 171–173 °C. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 28,60 (q), 41,59 (q), 91,83 (s), 126,65 (s), 126,86–130,31 (Aromatensignale), 131,09 (s), 132,25 (s), 134,33 (s), 135,37 (s), 136,22 (s), 142,33 (s), 155,39 (s), 208,68 ppm (s).

$C_{22}H_{13}Cl_4NO_3S$ (513,2)

Ber. C 51,49 H 2,55 N 2,73 S 6,25,
Gef. C 51,43 H 2,66 N 2,76 S 6,37.

(15b): Zu einer Lösung von 137 mg (0,51 mmol) **11** in 4 ml Dichlormethan werden 212 mg (0,5 mmol) **3c** gegeben, nach 15 min das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Dichlormethan/Ether umkristallisiert. Ausb. 323 mg (92%) zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 177–179 °C (Z.).

$C_{22}H_{13}Br_4NO_3S$ (691,0)

Ber. C 38,24 H 1,90 N 2,03 S 4,64,
Gef. C 38,47 H 2,17 N 2,38 S 4,40.

Umwandlung von **15a** in **4b**: 70 mg (0,14 mmol) **15a** werden mit 15,2 mg (0,14 mmol) Selendioxid in 4 ml Benzol 7 h auf 70 °C erwärmt und danach der Abdampfückstand schichtchromatographisch (Kieselgel, PSC-Fertigplatte der Fa. Merck) mit Dichlormethan aufgearbeitet. Ausb. 38 mg (56%) farblose Kristalle, die nach Schmp. und IR-Spektrum mit **4b** identisch sind.

(20): 245 mg (0,59 mmol) **10** werden in 4,5 ml 65-proz. Ethanol mit 200 mg (4 mmol) Kaliumhydroxid 1½ h zum Rückfluß erhitzt, danach die orangefarbene Lösung dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die Dichlormethanphase dreimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Aus dem Abdampfrückstand werden mit Ether 184 mg (100%) zitronengelbe Prismen vom Schmp. 186–188 °C (Ether) erhalten.

C₂₂H₁₇NO (311,4)

Ber. C 84,86 H 5,50 N 4,50,
Gef. C 84,92 H 5,67 N 4,81.

Aus der wäßrigen Phase werden nach dem Ansäuern mit 5 N Salzsäure und Extraktion mit Ether 16,9 mg (34%) farblose Nadeln vom Schmp. 122 °C erhalten, die nach dem Schmp. und dem IR-Spektrum mit Benzoesäure identisch sind.

Aus **20** kann durch Benzoylierung nach Schotten-Baumann (Benzoylchlorid, Wasser, 2 N Kalilauge) **10** zurückerhalten werden.

(21): 520 mg (1,67 mmol) **20** werden mit 15 ml Eisessig 2 h zum Rückfluß erhitzt, nach dem Abkühlen die Lösung mit 30-proz. Natronlauge neutralisiert, dreimal mit Ether extrahiert, die organische Phase dreimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Abdampfrückstand wird mit Chloroform an Kieselgel (0,05–0,2 mm) chromatographiert und die I. Fraktion aus Ether umkristallisiert. Ausb. 313 mg (63%) zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 136 bis 138 °C (Ether).

C₂₁H₁₄O₂ (298,3)

Ber. C 84,54 H 4,73,
Gef. C 84,66 H 4,82.

Eine alkoholische Lösung von **21** gibt mit Eisen(III)-chlorid eine dunkelolivgrüne Färbung.

(22): 95 mg (0,32 mmol) **21** werden in 10 ml Ether suspendiert und nach Zugabe von 4 ml 100-proz. Hydrazinhydrat 60 h bei Raumtemperatur gerührt. Die etherische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase noch dreimal mit Ether nachextrahiert und der Abdampfrückstand der organischen Phase dickschichtchromatographisch mit Dichlormethan an Kieselgel (PF₂₅₄ der Fa. Merck) aufgearbeitet. Ausb. 34 mg (36%) farblose Kristalle vom Schmp. 256 bis 257 °C (Ether), welche mit einem authentischen Präparat, das in der beschriebenen Weise [28] aus Diazafluoren und Phenylacetylen dargestellt wurde, identisch sind.

Darstellung von ¹⁸O-markiertem Tetrachlor-o-benzochinon: Eine Lösung von 24,6 mg (0,1 mmol) reinem **3b** in 0,25 ml Dioxan wird mit 27 µl (1,5 mmol) H₂¹⁸O (¹⁸O-Gehalt: 50%) versetzt und 5 Tage bei Raumtemperatur im Dunkeln stehen gelassen. Nach dem Abdampfen der Lösung wird der Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Ausb. 21,3 mg (86%).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln; Herrn Prof. Dr. F. A. Cotton, Texas A & M University, sei für die FORTRAN-Version des Programms MASSPEC 3 gedankt.

- [1] IV. Mitteilung: W. Friedrichsen, W.-D. Schröer, I. Schwarz und A. Böttcher, *Z. Naturforsch.* **36b**, 609 (1981).
- [2] Vorläufige Mitteilung: W. Friedrichsen und I. Schwarz, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3581.
- [3] a) W. D. Ollis und C. A. Ramsden, *Adv. Heterocycl. Chem.* **19**, 3 (1976);
b) K. T. Potts, *Lectures in Heterocyclic Chemistry* **4**, 35 (1978);
c) C. A. Ramsden in D. H. R. Barton und W. D. Ollis (Herausg.): *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Frankfurt 1979.
- [4] a) E. Funke und R. Huisgen, *Chem. Ber.* **104**, 3222 (1971);
b) J. Lukac und H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **62**, 1236 (1979);
c) W. Friedrichsen, W.-D. Schröer und T. Debaerdemaeker, II. und III. Mitteilung dieser Reihe, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1836, 1850.
- [5] a) H. Gotthardt, R. Huisgen und H. D. Bayer, *Chem. Ber.* **103**, 2368 (1970);
b) G. Höfle, W. Steglich und H. Daniel, *ibid.* **109**, 2648 (1976).
- [6] a) S. Mohan, B. Kumar und J. S. Sandhu, *Chem. Ind. (London)* **1971**, 671;
b) F. Texier und O. Yebdri, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 855;
c) J. M. Riordan, M. Sato und C. H. Stammer, *J. Org. Chem.* **42**, 236 (1977).
- [7] R. Grashey und E. Jänchen, *Chemiker-Ztg.* **104**, 240 (1980).
- [8] A. R. Mc Carthy, W. D. Ollis und C. A. Ramsden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 624.
- [9] MINDO/3-Rechnungen an einer Verbindung des Typs **1** stehen mit einer solchen Annahme nicht im Widerspruch: M. J. S. Dewar und I. Turchi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 548.
- [10] Röntgenographisch bestimmte Molekülparameter für Sydnone und einem Isosydnon stehen im Einklang mit offenkettigen Strukturen: T. J. King, P. N. Preston, J. S. Suffolk und K. Turnbull, *J. Chem. Soc., Perkin 2* **1979**, 1751.
- [11] Aufgrund von Untersuchungen an 4-acylsubstituierten 1,3-Oxazolium-5-olaten ist eine Ketenzwischenstufe wenig wahrscheinlich [4c].
- [12] Auf eine ähnliche „elektrocyclische Isomeriebeziehung“ [13] bei mesoionischen Sechsringheterocyclen [14] und 1,3-Oxazinonen [15] sei hingewiesen.
- [13] W. Schroth, R. Spitzner und J. Hermann, *Z. Chem.* **17**, 172 (1977).

- [14] a) Th. Kappe und W. Lube, *Chem. Ber.* **112**, 3424 (1979);
b) W. Friedrichsen, R. Schmidt, G. J. van Hummel und D. M. W. van den Ham, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- [15] P. W. Manley, R. C. Storr, A. E. Baydar und C. V. Boyd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 902.
- [16] a) M. F. Ansell und V. J. Leslie, *J. Chem. C* **1423** (1971);
b) R. Allmann, T. Debaerdemaeker, W. Friedrichsen, H. J. Jürgens und M. Betz, *Tetrahedron* **32**, 147 (1976) und dort angegebene Literatur;
c) W. Friedrichsen, W.-D. Schröer und R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 793.
- [17] W. Friedrichsen und R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1129.
- [18] W. Friedrichsen und H.-G. Oeser, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1161 und dort angegebene Literatur.
- [19] W. Friedrichsen und H.-G. Oeser, *Chem. Ber.* **108**, 31 (1975).
- [20] E. Büldt, T. Debaerdemaeker und W. Friedrichsen, *Tetrahedron* **36**, 267 (1980).
- [21] S. z. B. C. M. Starks und C. Liotta, *Phase Transfer Catalysis. Principles and Techniques*, Academic Press, New York 1978.
- [22] a) E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead und G. Lowe, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3123;
b) W. Friedrichsen, I. Kallweit und R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 116 und dort angegebene Literatur.
- [23] W. Friedrichsen, C. Krüger, E. Kujath, G. Liebezeit und S. Mohr, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 237.
- [24] Die Isotopenmarkierung wurde mit H_2^{18}O in Analogie zum ^{17}O -Austausch [25] durchgeführt.
- [25] a) M. Broze, Z. Luz und B. L. Silver, *J. Chem. Phys.* **46**, 4891 (1967);
b) M. Broze und Z. Luz, *ibid.* **51**, 738 (1969).
- [26] Details s. exp. Teil.
- [27] a) J. H. Wieringa, H. Wynberg und J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2071;
b) D. Y. Curtin, E. J. Grubbs und G. Mac Carthy, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2775 (1966) und dort angegebene Literatur.
- [28] H. Dürr und R. Sergio, *Chem. Ber.* **107**, 2027 (1974).
- [29] J. Hornstra und H. Vossers, *Philips Techn. Rundsch.* **33**, 65 (1973/74).
- [30] G. H. Stout und L. H. Jensen, *X-Ray Structure Determination*, S. 457. Mac Millan, New York 1968.
- [31] P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, *MULTAN 78*. University of York, England.
- [32] G. M. Sheldrick, *SHELX-76*, Program for crystal structure determination. University of Cambridge, England.
- [33] Es wurden komplexe Atomformfaktoren verwendet: *International Tables for X-Ray Crystallography*, 1. Aufl., Bd. 4, S. 99, 149, The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- [34] H. O. Bayer, R. Huisgen, R. Knorr und F. C. Schäfer, *Chem. Ber.* **103**, 2581 (1970).
- [35] L. Horner und W. Dürckheimer, *D. B. P.* 1 126 852 (5. April 1962).
- [36] R. Adams und E. L. De Young, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 417 (1957).
- [37] Dissertation E. Funke, Universität München 1967.