

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 5. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Die Verwendung von 2-Chlormethylpyridin-N-oxiden in Cycloadditionen mit isolierten Doppelbindungen*

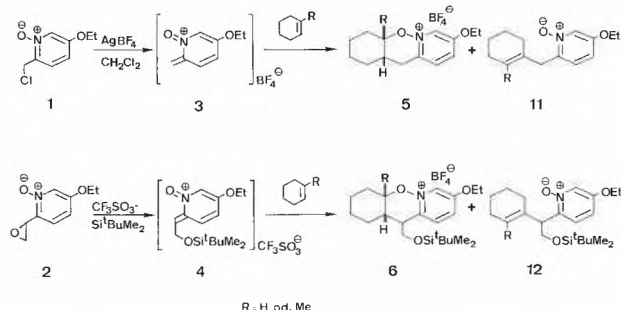
Martin Riediker und Walter Graf**

Eidgenössische Technische Hochschule, Laboratorium für Organische Chemie, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich

Abstract

It is shown that heterocyclic tetraenes of type 3 and 4, generated from chloromethyl-pyridine N-Oxides (cf. 1) and epoxyvinyl-pyridine N-oxides (cf. 2) resp., give raise to [8+2]-cycloadducts with isolated, olefinic double bonds (cf. 5 and 6) together with their respective substitution products (cf. 11 and 12). The cycloadducts 5 and 6 can be converted into ring opened products (cf. 9 and 10) by bond-isomeric cycloreversion (cf. 7 and 8) induced by proton abstraction with DBU.

Im Rahmen eines Forschungsprogrammes zur präparativen Nutzung isolierter, olefinischer Doppelbindungen als dienophile Komponenten in *Diels-Alder-Reaktionen* mit inversem Elektronenbedarf untersuchten wir die *in situ* Umwandlung des 2-Chlormethylpyridin-N-oxids 1 und des entsprechenden Epoxids 2 in die geladenen Heterotetraene 3 und 4, sowie deren Cycloadditionen mit Olefinen (Cyclohexen, R = H; 1-Methyl-1-cyclohexen, R = CH₃).

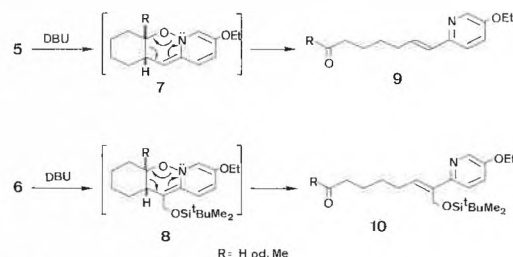


Scheme 1

* Zusammenfassung des Vortrages, gehalten anlässlich der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 17. Oktober 1980 in Bern. Eine ausführlichere Publikation mit experimentellen Einzelheiten folgt an anderer Stelle.

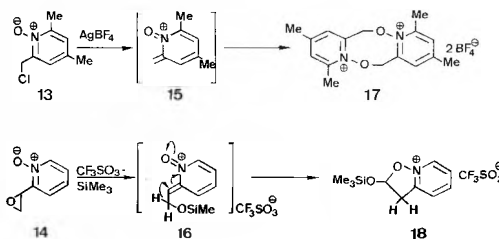
** Adresse des zweitgenannten Autors, an den Korrespondenz zu richten ist, ab 1. Oktober 1980: Dr. W. Graf, FLUKA AG, CH-9470 Buchs/SG.

Die im Falle von Cyclohexen (R = H) in guter Ausbeute herstellbaren, heterocyclischen Cycloaddukte 5 und 6 können durch Behandlung mit Diaza-bicyclo-undecen (DBU) *via* die postulierten Zwischenprodukte 7 bzw. 8 durch bindungsisomere Cycloreversion in die ringgeöffneten Produkte 9 und 10 übergeführt werden. Mit 1-Methyl-1-cyclohexen (R = CH₃) werden die Cycloaddukte nur in kleiner Ausbeute erhalten. Hauptprodukte sind in diesem Falle die olefinischen Substitutionsprodukte vom Typus 11 und 12.



Scheme 2

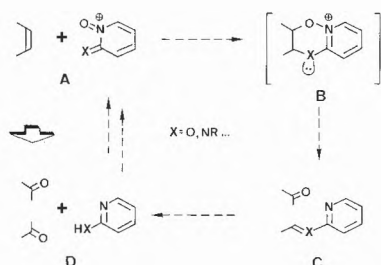
Im weiteren wurde gezeigt, dass die aus 13 und 14 herstellbaren, mesomer nicht stabilisierten Heterotetraene 15 und 16, wegen ihrer erhöhten electrophilen Reaktivität, anstelle der erwarteten Cycloadditionen andersartige Stabilisierungsreaktionen eingehen (vgl. 17 und 18).*



Scheme 3

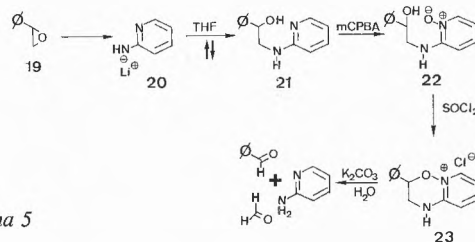
* Ähnliche Cycloadditionsreaktionen mit Epoxynitronen und Olefinen sind in [1-3] beschrieben.

Im Rahmen des Programmes Olefine gemäss dem Konzept $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ einer indirekten dioxolytischen Spaltung zugänglich zu machen, gelang es zu zeigen, dass das aus der vorläufig noch hypothetischen Cycloaddition $A \rightarrow B$ zu erwartende Addukt **B** ($X = NH$) tatsächlich Anlass zur Cycloreversion gibt. Das Zwischenprodukt **B** wurde aus Styroloxid **19** und dem Li-Salz von 2-Aminopyridin **20** via **21**, **22** und **23** hergestellt und durch Behandlung mit wässrigem Ka-



Schema 4

liumcarbonat in Benzaldehyd, Formaldehyd und 2-Aminopyridin umgewandelt.



Schema 5

Literatur

- 1 M. Riediker und W. Graf: N-(2,3-Epoxypropyliden)-cyclohexylamin-oxid, ein neues Reagens zur Synthese von α -Methyliden- γ -lactonen aus Olefinen, *Helv. 62* (1979) 205.
- 2 M. Riediker und W. Graf: Synthese von Steroid- α -methyliden- γ -lactonen, *Helv. 62* (1979) 1586.
- 3 M. Riediker und W. Graf: Der Anomereffekt als bestimmender Faktor für die Konformation der 3-Cyano-perhydro-1,2-benzoxazine, *Helv. 62* (1979) 2053.